

Université du Québec  
Institut national de la recherche scientifique - Énergie et Matériaux

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE  
APPLIQUÉE À DIVERS SYSTÈMES :  
GAZ PURS, MÉLANGES BINAIRES GAZEUX ET GAZ-SOLIDE.**

Par  
**AHMED HOURRI**

Thèse par articles  
présentée  
pour l'obtention  
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)  
en Sciences de l'Énergie

9 Octobre 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Cette thèse a été rédigée à l'Université du Québec à Trois-Rivières  
selon les modalités et règles de présentations des mémoires et thèses par articles  
dans le cadre du programme  
du doctorat en sciences de l'énergie et matériaux de  
l'Institut National de Recherche Scientifique-Énergie et Matériaux  
extentionné à l'Université du Québec à Trois-Rivières

## Résumé

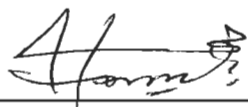
La mesure absolue de la permittivité statique ( $\epsilon$ ) en fonction de la pression permet de déduire le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique ( $A_\epsilon$ ) qui représente l'interaction d'une molécule avec le champ externe. La méthode de l'expansion basée sur la mesure de  $\epsilon$  conduit à la détermination du second ( $B_\epsilon$ ) et du troisième ( $C_\epsilon$ ) coefficients du viriel de la constante diélectrique qui sont respectivement dûs à l'interaction entre deux et trois molécules.

Nous présentons dans cette thèse trois articles. L'intérêt dans ces études est aussi bien fondamental qu'appliqué. Dans notre premier article, nous avons montré selon une approche développée dans notre laboratoire, que la mesure absolue de la permittivité statique d'un échantillon gazeux en fonction de la pression, lorsqu'associée à l'évaluation indépendante de  $B_\epsilon$  et  $C_\epsilon$  fournit des valeurs fort précises de la densité molaire ( $\rho$ ) et par la suite du facteur de compressibilité ( $Z$ ) de l'échantillon gazeux étudié. Dans ce sens, la méthode diélectrique a été appliquée à la détermination de la densité molaire et par conséquent du facteur de compressibilité pour les composantes suivantes du gaz naturel: le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et le butane ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ), à 298.15 K pour des pressions allant jusqu'à 15 MPa.

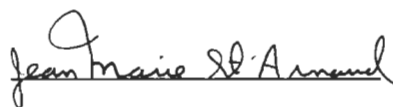
Étant donné que le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique est intimement lié au potentiel intermoléculaire, l'objectif principal dans notre deuxième article était de comprendre l'interaction mixte ( $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$ ). En effet, nous avons mesuré les trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique de 5 mélanges du  $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$  à 322.85 K. L'étude ces mélanges de différentes compositions du  $\text{CO}_2$  nous a conduit à obtenir le deuxième coefficient du viriel de l'interaction mixte  $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$ . Après l'analyse des différents termes de celui-ci, nous avons explicité la contribution orientationnelle à partir de laquelle nous avons obtenu une valeur du moment quadrupolaire de la molécule

$\text{CO}_2 \quad \Theta = (4.48 \pm 0.30) \times 10^{-26} \text{ esu cm}^2$ . Cette valeur est en excellent accord avec celle trouvée par la méthode de la biréfringence induite qui est une méthode directe ne nécessitant pas l'analyse du potentiel intermoléculaire comme dans notre cas. À la lumière des récents progrès qui ont été notés dans la littérature, nous avons aussi étudié le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de la paire  $\text{SF}_6 - \text{SF}_6$ . À partir de celui-ci, nous avons obtenu une valeur du moment hexadécapolaire de la molécule  $\text{SF}_6$   $(10.75 \pm 0.75) \times 10^{-42} \text{ esu cm}^4$ .

Dans notre troisième article, nous avons développé une nouvelle méthode pour la mesure de la solubilité des solides dans les fluides à l'état supercritique. Cette approche, basée sur la mesure précise de la constante diélectrique, est la conséquence de la relation directe qui existe entre la permittivité statique d'un gaz et sa densité molaire. La solubilité du naphthalène dans le  $\text{CO}_2$  à l'état supercritique a été mesurée sur une plage de pression allant de 12 MPa à 30 MPa le long des isothermes 313.15, 318.15 et 323.15 K.



Étudiant



Directeur de recherche

## Remerciements

Les travaux expérimentaux furent réalisés dans les laboratoires de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) (anciennement Groupe de recherche sur les diélectriques) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), sous la direction des professeurs Jean-Marie St-Arnaud et Tapan K. Bose.

Tous mes respects et remerciements s'adressent à mon directeur de recherche, le professeur Jean-Marie St-Arnaud de l'Institut de recherche sur l'hydrogène au département de physique à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Son aide et sa disponibilité ainsi que la confiance qu'il m'a accordée ont permis la bonne exécution de ce travail. Tout le long de mes études doctorales, j'ai bénéficié de ses conseils judicieux et de son soutien.

J'exprime ma vive gratitude au professeur Tapan K. Bose, directeur de l'institut de recherche sur l'hydrogène, pour la qualité de son enseignement et pour avoir co-dirigé mon travail de recherche. En plus de m'avoir suggéré ce sujet de recherche, ses connaissances dans le domaine et son enthousiasme ainsi que l'aide financière qu'il m'a attribuée m'ont permis de traverser ces dernières années avec succès.

Je remercie également tous les membres de l'institut de recherche sur l'hydrogène. Leurs avis et leurs soutiens permanents ont toujours été appréciés. Je remercie particulièrement mon collègue et ami Richard Okambawa qui m'a introduit, le premier jour, à la technique diélectrique et le Dr. Jean Hamelin pour l'appréciable aide apportée en informatique. Mes remerciements s'adressent également au Dr. Jacques Goyette, M. Raymond Courteau, Mme Monique Bélanger, Mme Lucie Bellemare et M. Stéphane Pelletier ainsi que tous les membres de l'Institut qui ne ménagent aucun effort pour apporter aide et assistance.

Je remercie sincèrement le personnel de l'atelier de mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour la qualité de leur travail, leur dévouement et leur disponibilité.

J'aimerais remercier spécialement les membres du jury: le Dr. Jean-Marie St-Arnaud, le Dr. Tapan K. Bose et le Dr. Camille Chapados, professeur au département de chimie-biologie à l'Université du Québec à Trois-Rivières, le Dr. Philip Marteau du Laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions (LIMHP) du CNRS au centre universitaire Paris-nord et enfin le Dr. Jacques Obriot du Laboratoire des propriétés optiques des matériaux et applications (POMA) de l'Université d'Angers qui ont gracieusement accepté de juger ma thèse.

Ma reconnaissance est acquise envers tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé et encouragé à poursuivre mes études. Je n'aurais pas pu faire ces études supérieures sans l'appui incessant de ma famille et de ma famille adoptive (La famille Charif Khalifi); qu'ils reçoivent ici toute ma gratitude. Un grand merci à tous mes amis (la liste est longue), à Mr. Saddek Madani pour son soutien permanent et à Mr. Bensouda Najib qui m'a particulièrement épaulé pendant des moments très difficiles.

Je terminerais en remerciant mon épouse Fatine, pour son soutien indéfectible et sa patience.

## Table des matières

Résumé .....	iii
Remerciements .....	v
Table des matières .....	vii
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures .....	ix
Introduction .....	1
Chapitre 1	
Les coefficients du viriel de la constante diélectrique .....	5
1.1 Le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique .....	5
1.2 Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique .....	8
Chapitre 2	
L'équation d'état du viriel .....	11
2.1 Détermination de la densité et du facteur de compressibilité .....	12
Chapitre 3	
Description de la méthode expérimentale .....	14
3.1 Détermination du premier coefficient du viriel $A_e$ .....	15
3.2 Détermination du deuxième coefficient du viriel $B_e$ et du troisième coefficient $C_e$ .....	16
Chapitre 4	
Résultats complémentaires .....	19
Conclusion .....	24
Références .....	26
Articles .....	28
1. Measurement of the compression factor of light hydrocarbons by a dielectric method.	
2. Dielectric and pressure virial coefficients of imperfect gases : $\text{CO}_2$ - $\text{SF}_6$ mixtures.	
3. Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant : Application to $\text{CO}_2$ –naphthalene.	



## Liste des tableaux

### Chapitre 4

Tableau a	Comparaison de nos coefficients du viriel de la constante diélectrique avec ceux de la littérature .....	20
Tableau b	Les valeurs de la constante diélectrique $\epsilon'$ du mélange CO <sub>2</sub> naphtalène à saturation et celles du CO <sub>2</sub> pur $\epsilon''$ en fonction de la pression sur les isothermes étudiées .....	23

## Liste des figures

### Chapitre 3

Figure a	Principe de la technique de l'expansion .....	16
----------	---	----

## Introduction

L'étude de la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) d'un gaz sous pression permet d'obtenir des informations sur la structure et les interactions moléculaires. L'équation de base qui relie la constante diélectrique à la densité molaire ( $\rho$ ) et à la polarisabilité ( $\alpha$ ) est donnée par la relation de Clausius-Mossotti <sup>1</sup>

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3}, \quad (I.1)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. Cette équation fut tout d'abord développée par Mossotti <sup>2</sup> en 1847 puis indépendamment par Clausius <sup>3</sup> en 1879. Cependant, cette relation ne décrit que le comportement d'un gaz idéal. Pour un gaz réel, la relation de Clausius-Mossotti est écrite sous la forme d'un développement du viriel en série de puissances de la densité molaire <sup>4</sup> :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} = A_\epsilon + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots, \quad (I.2)$$

où  $A_\epsilon$  est le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique et représente l'interaction d'une molécule avec le champ externe,  $B_\epsilon$  est le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique et est dû à l'interaction entre deux molécules. Similairement,  $C_\epsilon$  représente l'interaction entre trois molécules. Ces coefficients du viriel sont indépendants de la densité, varient avec la fréquence et en général avec la température <sup>5</sup>.

Parallèlement à la relation (I.1), la loi des gaz parfaits est donnée par :

$$PV = nRT, \quad (I.3)$$

où  $P$  est la pression,  $V$  le volume,  $R$  la constante universelle des gaz,  $T$  la température absolue et  $n$  le nombre total de moles. La relation (I.3) ne permet pas de traduire le comportement d'un gaz réel. On peut cependant la modifier en introduisant le facteur de compressibilité ( $Z$ ), qui tient compte de la déviation d'un gaz réel par rapport à l'équation d'état d'un gaz idéal. Dans un tel cas, l'équation d'état d'un gaz réel est donnée par:

$$PV = ZnRT. \quad (I.4)$$

D'où

$$Z = \frac{P}{\rho RT} . \quad (I.5)$$

Déterminé à partir de l'expérience, le facteur de compressibilité (Z) est une fonction de la température, de la pression et de la densité du gaz.

Comme  $\epsilon$  est proportionnel à  $\rho$ , nous pouvons appliquer la méthode diélectrique à la détermination des valeurs de la densité. Cette méthode fournit des résultats aussi précis que ceux obtenus par les méthodes PVT sans pour autant faire de mesures de volume <sup>6-8</sup>. En effet, nous montrerons au chapitre 2 qu'à partir de l'équation (I.2), nous pouvons obtenir, suite à trois approximations, les relations suivantes :

$$\rho = \frac{CM}{A_\epsilon} - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \left( \frac{CM}{A_\epsilon} \right)^2 + \frac{2B_\epsilon^2 - A_\epsilon C_\epsilon}{A_\epsilon^2} \left( \frac{CM}{A_\epsilon} \right)^3, \quad (I.6)$$

et

$$Z = \frac{P}{RT} \left( \frac{A_\epsilon}{CM} + \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} + \frac{A_\epsilon C_\epsilon - B_\epsilon^2}{A_\epsilon^3} CM \right), \quad (I.7)$$

où  $CM = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ .

Formellement, la précision dans la détermination de la densité molaire ( $\rho$ ) et par conséquent du facteur de compressibilité (Z) est intrinsèquement liée aux précisions relatives aux mesures de la permittivité statique ( $\epsilon$ ) en fonction de la pression et des trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique.

Dans une première étape, l'objectif visé par notre étude est de déterminer, par la méthode diélectrique, la densité molaire et le facteur de compressibilité en fonction de la pression à 298.15 K du méthane (CH<sub>4</sub>), de l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), du propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) et du butane (n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>). Ces corps gazeux sont les constituants\* majeurs du gaz naturel dont le méthane est le composant principal. Cette application s'intègre dans un projet plus vaste entrepris dans notre laboratoire,

---

\* Nous avons aussi étudié le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'azote (N<sub>2</sub>), mais ils ne sont pas inclus dans ce travail.

dont le but est de déterminer les facteurs de compressibilité des composants purs du gaz naturel, ainsi que de leurs mélanges binaires et ternaires en utilisant la méthode diélectrique. En effet, cette étude qui a fait l'objet de notre première publication, démontre que la mesure absolue de la constante diélectrique d'un échantillon gazeux, en fonction de la pression, lorsqu'associée à une évaluation indépendante du deuxième et du troisième coefficients du viriel de la constante diélectrique conduit à la détermination de valeurs fort précises de la densité molaire et par conséquent du facteur de compressibilité.

Par définition les coefficients du viriel de la constante diélectrique sont aussi une source d'informations pouvant nous renseigner aussi bien sur les propriétés intrinsèques des molécules que sur les interactions moléculaires. En particulier, le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique est directement lié à la polarisabilité moléculaire. Le deuxième coefficient du viriel met en évidence l'importance des moments dipolaires et multipolaires et le potentiel intermoléculaire associé dans l'étude d'une interaction entre deux molécules. En effet, dans la deuxième étape de ce travail, qui constitue le thème de notre deuxième publication, notre objectif était de comprendre l'interaction mixte dioxyde de carbone - hexafluorure de soufre ( $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$ ).

Nous avons mesuré les trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique de cinq mélanges du dioxyde de carbone-hexafluorure de soufre ( $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$ ) à 322.85 K. La composition de ces mélanges dans des proportions différentes nous a conduit à obtenir le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique associé à l'interaction mixte ( $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$ ). A partir de ce coefficient, nous avons déduit le moment quadrupolaire du  $\text{CO}_2$ . Toutefois, on peut aussi obtenir cette valeur à partir du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du gaz pur. Mais, celui-ci contient une interaction du type quadrupole – quadrupole, qui est la plus importante mais aussi la plus complexe à étudier<sup>9,10</sup>. Alors, pour contourner cette difficulté, Johnson et Cole<sup>9</sup> avaient suggéré d'utiliser le gaz  $\text{SF}_6$  comme un solvant dans un mélange binaire

contenant le  $\text{CO}_2$ . La molécule  $\text{SF}_6$  n'a pas de moment multipolaire d'ordre inférieur à l'hexadécapole et comme la molécule est pseudosphérique, les termes de correction dûs à l'anisotropie de la polarisabilité et à la forme moléculaire sont négligeables.

La précision de la méthode diélectrique ainsi que la relation directe qui existe entre la permittivité statique d'un échantillon gazeux et sa densité molaire nous ont conduit dans la dernière étape de cette thèse à présenter la mise au point d'une nouvelle approche pour la détermination de la concentration molaire volumique d'un soluté solide dissous dans un fluide à l'état supercritique. Cette nouvelle application représente une extension de la méthode diélectrique au domaine de la solubilité des solides dans les fluides à l'état supercritique. Notre troisième article décrit en détail, la motivation derrière cette étude, l'approche théorique, la procédure expérimentale ainsi que le dispositif expérimental que nous avons conçu. Afin de valider notre méthode, nous avons étudié la solubilité de la naphthalène dans le  $\text{CO}_2$  sur trois isothermes supercritiques et pour des pressions allant de 12 MPa à 30 MPa.

## Chapitre (1)

### Les coefficients du viriel de la constante diélectrique

Dans ce chapitre, nous dérivons l'expression théorique des coefficients du viriel de la constante diélectrique . Plusieurs auteurs ont étudié ces coefficients d'un point de vue théorique (voir Sutter <sup>11</sup>). Nous présentons ici les grandes lignes du calcul de Buckingham et Pople <sup>12</sup> basé sur un développement de la mécanique statistique classique .

#### 1.1. Le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique :

Considérons un milieu diélectrique homogène et isotrope, placé dans un champ électrique uniforme  $\vec{E}_0$ . La polarisation  $\vec{P}$  est alors donnée par:

$$4\pi\vec{P} = (\epsilon - 1)\vec{E}, \quad (1.1.1)$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu et  $\vec{E}$  représente le champ macroscopique moyen dans le diélectrique. Ce dernier champ est relié au champ externe  $\vec{E}_0$  par la relation :

$$\vec{E} = \left( \frac{3}{\epsilon + 2} \right) \vec{E}_0. \quad (1.1.2)$$

En combinant les équations (1.1.1) et (1.1.2), nous avons la relation entre la polarisation diélectrique et le champ externe :

$$\vec{P} = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \vec{E}_0. \quad (1.1.3)$$

Considérons maintenant un ensemble de  $N_A$  molécules ( $N_A$  est le nombre d'Avogadro) dans un champ externe  $\vec{E}_0$ . De l'éq.(1.1.3), le moment dipolaire macroscopique est donné par :

$$\bar{M}(\bar{E}_0) = \bar{P}V_m = \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) V_m \left( \frac{3}{4\pi} \right) \bar{E}_0, \quad (1.1.4)$$

où  $V_m$  est le volume molaire. Le terme  $((\epsilon - 1)/(\epsilon + 2))V_m$  est appelé la fonction de Clausius–Mossotti. Celle-ci est donc donnée par la composante suivant l'axe de  $\bar{E}_0$  du moment dipolaire total moyen  $\langle \bar{M}(\bar{E}_0) \rangle$  lorsque  $\bar{E}_0$  tend vers 0 :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{4\pi}{3} \lim_{\bar{E}_0 \rightarrow 0} \frac{\langle \bar{M}(\bar{E}_0) \rangle}{\bar{E}_0} = \frac{4\pi}{3} \frac{\partial}{\partial E_0} \langle \bar{M}(\bar{E}_0) \cdot \hat{e} \rangle_{E_0=0}, \quad (1.1.5)$$

où  $\hat{e}$  est un vecteur unitaire dans la direction de  $\bar{E}_0$ .

La moyenne statistique  $\langle \bar{M}(\bar{E}_0) \cdot \hat{e} \rangle$  est définie par l'expression <sup>12</sup>:

$$\langle \bar{M}(\bar{E}_0) \cdot \hat{e} \rangle = \frac{\int (\bar{M}(\tau, \bar{E}_0) \cdot \hat{e}) \exp\left\{-(U - \bar{M}(\tau, \bar{E}_0) \cdot \bar{E}_0)/kT\right\} d\tau}{\int \exp\left\{-(U - \bar{M}(\tau, \bar{E}_0) \cdot \bar{E}_0)/kT\right\} d\tau}, \quad (1.1.6)$$

où  $\bar{M}(\tau, \bar{E}_0)$  est le moment dipolaire instantané de l'échantillon,  $U$  est le potentiel intermoléculaire et  $k$  la constante de Boltzmann. Les coordonnées moléculaires sont représentées par  $\tau$ . L'intégrale est effectuée sur toutes les directions et orientations des molécules.

En évaluant la dérivée partielle du moment dipolaire macroscopique par rapport à  $E_0$ , lorsque  $E_0 = 0$ , on obtient après substitution de l'éq. (1.1.6) dans l'éq. (1.1.5).

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{4\pi}{3} \left[ \left\langle \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \langle M^2 \rangle \right]. \quad (1.1.7)$$

On constate que le premier terme du membre de droite de l'éq. (1.1.7) représente l'effet du champ externe qui polarise les molécules. Le second terme représente quant à lui, l'effet statistique des dipôles permanents et induits qui tendent à s'aligner dans la direction du champ externe tout en recherchant la position



d'énergie la plus basse. Ce terme est important dans le cas d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent. Mais nous pouvons souligner que ce terme n'est pas nécessairement nul pour les molécules qui n'ont pas de moment dipolaires permanents car il tient également compte des dipoles induits par les champs multipolaires.

En posant que le moment dipolaire total  $\vec{M}$  est la somme des moments de chaque molécule, on aura:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{N_A} \vec{m}_i . \quad (1.1.8)$$

En tenant compte de l'éq. (1.1.8), l'éq. (1.1.7) s'écrit

$$\left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) V_m = \frac{4\pi N_A}{3} \left[ \left\langle \left( \frac{\partial \vec{m}_i}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} \cdot \hat{e} \right\rangle + \frac{1}{3kT} \sum_{i=1}^{N_A} \langle \vec{m}_i \cdot \vec{m}_i \rangle \right]. \quad (1.1.9)$$

D'autre part, en écrivant la fonction de Clausius-Mossotti (eq. I.2) en série de puissances inverses du volume molaire  $V_m$ :

$$\left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) V_m = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon}{V_m} + \frac{C_\epsilon}{V_m^2} + \dots, \quad (1.1.10)$$

on dérive la définition des coefficients de telle manière que <sup>12</sup>:

$$A_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m, \quad (1.1.11)$$

$$B_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left[ V_m \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m - A_\epsilon \right) \right], \quad (1.1.12)$$

$$C_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} V_m^2 \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m - A_\epsilon - \frac{B_\epsilon}{V_m} \right). \quad (1.1.13)$$

À partir de l'éq. (1.1.9), nous avons l'expression de  $((\epsilon - 1)/(\epsilon + 2))V_m$ . Le premier coefficient ( $A_\epsilon$ ) est obtenu en évaluant le membre de droite de l'équation (1.1.11) pour un gaz dilué ( $V_m \rightarrow \infty$ ). Pour un tel gaz, on peut négliger toutes les interactions entre les molécules. A ce stade, on obtient :

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N_A}{3} \left( \alpha_0 + \frac{m_0^2}{3kT} \right), \quad (1.1.14)$$

où  $\alpha_0$  est la polarisabilité totale d'une molécule isolée et  $m_0$  son moment dipolaire permanent. Pour les molécules non dipolaires que nous avons étudiées dans ce travail, on a  $m_0 = 0$  et l'expression de  $A_\epsilon$  devient :

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0. \quad (1.1.15)$$

## 1.2. Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique:

L'expression du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique  $B_\epsilon$  est obtenue en insérant dans l'équation (1.1.12), les équations (1.1.9) et (1.1.14)

$$B_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{4\pi N_A V_m}{3} \left\{ \left\langle \frac{\partial \vec{m}_1}{\partial E_0} \cdot \hat{e} \right\rangle - \alpha_0 + \frac{1}{3kT} \left[ \sum_{i=1}^{N_A} \langle \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_i \rangle - m_0^2 \right] \right\}. \quad (1.2.1)$$

Lorsque  $V_m$  est grand, la probabilité qu'une molécule (i) autre que la molécule de référence ait ses coordonnées de translation et de rotation  $\tau_i$  dans un domaine  $d\tau_i$  autour de la molécule de référence (molécule 1) est donnée par <sup>12</sup>:

$$(\Omega V_m)^{-1} \exp(-U_{1i}/kT) d\tau_i, \quad (1.2.2)$$

où  $U_{1i}$  est le potentiel intermoléculaire et

$$\Omega V_m = \int d\tau_i, \quad (1.2.3)$$

tel que  $\Omega$  est l'intégrale sur les coordonnées angulaires.

La probabilité qu'une troisième molécule soit présente est proportionnelle à  $V_m^{-2}$  et elle ne contribue pas à  $B_\epsilon$ . En sommant (1.2.1) sur les probabilités que les molécules 2, 3,...,  $N_A$  soient près de la molécule 1 on obtient:

$$B_e = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int d\tau_2 \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial E_0} (\vec{m}_1 \cdot \hat{e}) - \alpha_0 \right) + \frac{1}{3kT} (\vec{m}_1 \cdot (\vec{m}_1 + \vec{m}_2) - m_0^2) \right\} \exp(-U_{12}/kT), \quad (1.2.4)$$

où  $U_{12}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules 1 et 2. De façon plus symétrique :

$$B_e = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int d\tau_2 \left\{ \left( \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E_0} (\vec{m}_1 + \vec{m}_2) \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right) + \frac{1}{3kT} \left( \frac{1}{2} (\vec{m}_1 + \vec{m}_2)^2 - m_0^2 \right) \right\} \exp(-U_{12}/kT). \quad (1.2.5)$$

Pour des échantillons gazeux non dipolaires on a  $m_0 = 0$ .

Cette équation comporte deux parties, la première appelée  $B_{ind}$ , est donnée par:

$$B_{ind} = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int d\tau_2 \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E_0} (\vec{m}_1 + \vec{m}_2) \cdot \hat{e} - \alpha_0 \right] \exp(-U_{12}/kT). \quad (1.2.6)$$

$B_{ind}$  rend compte de l'interaction entre les moments dipolaires induits par le champ externe. La deuxième partie, appelée  $B_{OR}$ , existe seulement si une paire de molécule en interaction possède un moment dipolaire résultant en l'absence de tout champ externe. En effet, dans une paire de molécules, les moments multipolaires de l'une peuvent induire des moments dipolaires dans l'autre et l'orientation de ces derniers dans la direction du champ externe  $\vec{E}_0$  provoque des interactions représentées par :

$$B_{OR} = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int d\tau_2 \frac{1}{3kT} \left[ \frac{1}{2} (\vec{m}_1 + \vec{m}_2)^2 - m_0^2 \right] \exp(-U_{12}/kT). \quad (1.2.7)$$

Donc, pour un gaz possédant un multipole,  $B_e$  est la somme de deux effets tels que  $B_e = B_{OR} + B_{ind}$ . Il est possible de séparer les deux contributions en mesurant l'indice de réfraction du gaz que l'on veut étudier. En effet, on peut écrire

l'équation de Lorentz-Lorenz <sup>13</sup> qui est l'analogue optique de l'équation de Clausius–Mossotti. Dans la région des fréquences optiques, on a  $\epsilon_{\infty} = n^2$  et l'équation de Lorentz-Lorenz peut s'écrire :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = A_R + B_R \rho + C_R \rho^2 + \dots \quad (1.2.8)$$

Ici,  $n$  est l'indice de réfraction et  $A_R$ ,  $B_R$  et  $C_R$  sont respectivement les premier, deuxième et troisième coefficients du viriel de l'indice de réfraction. Si on néglige les effets de dispersion <sup>11,14</sup>, on peut écrire

$$B_{ind} = B_R. \quad (1.2.9)$$

En effet, comme  $B_{OR}$  est d'origine moléculaire, sa contribution est nulle aux fréquences optiques. Cependant, une comparaison faite par Birnbaum et Bose <sup>15</sup> entre les valeurs de  $B_{OR}$  mesurées à partir de  $(B_e - B_R)$  et celles mesurées par la méthode de l'absorption induite par collision pour une série de gaz a révélé une différence importante pour certains de ces gaz et plus particulièrement pour le  $SF_6$ . Cette constatation a amené ces auteurs à conclure qu'il existerait une bande d'absorption non mesurée dans l'infrarouge. Dans ce sens, ils ont montré que

$$B_e - B_R = B_{IR} + B_{OR}, \quad (1.2.10)$$

où  $B_{IR}$  dont l'expression est donnée par l'équation 13 de notre deuxième article, est associé aux interactions entre les dipôles de translation, rotation et vibration induits par le champ moléculaire.

## Chapitre (2)

### L'équation d'état du viriel

L'équation d'état d'un gaz réel dans un développement en série du viriel de puissances de la densité molaire  $\rho$  s'écrit :

$$\frac{P}{RT} = \rho + B_p \rho^2 + C_p \rho^3 + \dots, \quad (2.1)$$

où  $P$  est la pression,  $R$  la constante universelle des gaz,  $T$  est la température absolue et  $B_p$ ,  $C_p$  sont respectivement le second et le troisième coefficients du viriel de pression. Physiquement,  $B_p$  est associé aux interactions entre deux corps et  $C_p$  à celles entre trois corps.

L'état gazeux parfait correspond au cas limite du gaz dont les molécules, suffisamment éloignées les unes des autres (gaz dilué, pression relativement basse) n'interagissent pas. L'équation caractéristique d'un gaz parfait est donnée par la relation (I.3).

Il est commode de ramener l'équation d'état d'un gaz réel, i.e. éq. (2.1), sous une forme semblable à l'équation (I.4). On définit ainsi le facteur de compressibilité:

$$Z = \frac{P}{RT} \frac{1}{\rho} = 1 + B_p \rho + C_p \rho^2 + \dots, \quad (2.2)$$

qui est une grandeur sans dimension décrivant l'état d'un gaz réel et la manière dont son comportement s'écarte de celui d'un gaz idéal.

La mesure du facteur de compressibilité permet alors la détermination des coefficients du viriel de pression. En particulier le deuxième coefficient qui est directement fonction du potentiel entre deux molécules et dont l'expression, bien établie en physique statistique <sup>16</sup>, est donnée par :

$$B_p = -2\pi N_A \int_0^{\infty} (\exp(-U_{12}/kT) - 1) r^2 dr, \quad (2.3)$$

où  $U_{12}$  est le potentiel intermoléculaire et  $r$  la distance entre les centres des deux molécules en interaction.

## 2.1 Détermination de la densité et du facteur de compressibilité:

A partir du développement en série de puissances de la densité molaire de la relation de Clausius-Mossotti, i.e. éq. (I.2), la première approximation de la densité molaire est donnée par :

$$\rho_1 = \frac{CM}{A_\epsilon}, \quad (2.1.1)$$

où on a posé pour simplifier que  $CM = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ . Les équations (2.1.1) et (2.2) conduisent à la première approximation du facteur de compressibilité :

$$Z_1 = \frac{P}{RT} \left( \frac{A_\epsilon}{CM} \right). \quad (2.1.2)$$

L'approximation du second ordre pour la densité molaire, obtenue à partir des équations (I.2) et (2.1.1), est donnée par :

$$\rho_2 = \frac{CM}{A_\epsilon} - \left( \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \right) \left( \frac{CM}{A_\epsilon} \right)^2, \quad (2.1.3)$$

en introduisant cette dernière expression dans l'équation (2.2), on obtient la deuxième approximation pour  $Z$  :

$$Z_2 = \frac{P}{RT} \left( \frac{A_\epsilon}{CM} + \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \right). \quad (2.1.4)$$

Suivant la même démarche que ci-dessus, l'approximation du troisième ordre en densité molaire est :

$$\rho_3 = \frac{CM}{A_\epsilon} - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} \left( \frac{CM}{A_\epsilon} \right)^2 + \frac{2B_\epsilon^2 - A_\epsilon C_\epsilon}{A_\epsilon^2} \left( \frac{CM}{A_\epsilon} \right)^3, \quad (2.1.5)$$

et conduit à

$$Z_3 = \frac{P}{RT} \left( \frac{A_\epsilon}{CM} + \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon} + \frac{A_\epsilon C_\epsilon - B_\epsilon^2}{A_\epsilon^3} CM \right). \quad (2.1.6)$$

On note immédiatement que la détermination de la densité, et par conséquent du facteur de compressibilité  $Z$  nécessite, en plus de mesures précises de  $\epsilon$ ,  $P$  et  $T$ , la détermination de  $A_\epsilon$ ,  $B_\epsilon$  et  $C_\epsilon$ .

## Chapitre (3)

### Description de la méthode expérimentale

La constante diélectrique de l'échantillon gazeux étudié est obtenue par :

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (3.1)$$

où  $C$  est la capacité du condensateur ayant pour diélectrique le gaz sous pression et  $C_0$  est la capacité sous vide. Quand une cellule est remplie de gaz sous pression, la capacité géométrique change. Car les matériaux constituant le condensateur sont compressibles. Nous considérons ici que sous pression, le condensateur se comporte comme un solide élastique <sup>17</sup>. Dans ces conditions, la capacité géométrique à la pression  $P$  s'exprime en terme de la capacité géométrique à vide comme <sup>18</sup> :

$$C_G(P) = C_G(0)[1 - \gamma P], \quad (3.2)$$

où  $\gamma$  est la compressibilité du métal constituant les plaques du condensateur. L'équation (3.1) devient donc :

$$\varepsilon = \frac{C(P)}{C_G(0)[1 - \gamma P]}. \quad (3.3)$$

Les condensateurs et les cellules diélectriques que nous avons utilisés dans ce travail sont du même type que ceux utilisés et décrits en détail par Huot et Bose<sup>19</sup>. Le schéma du montage expérimental utilisé lors de la première étape de notre étude est présenté sur la figure 1 de notre premier article. Ce montage est constitué de deux cellules pouvant supporter de hautes pressions ( $\approx 120$  MPa). A l'intérieur de chaque cellule se trouve un condensateur. Celui-ci est relié à l'extérieur de la cellule par des connexions électriques qui sont parfaitement étanches sous la pression. La capacité des cellules est mesurée, via des câbles coaxiaux, par un pont de capacité. Les cellules sont reliées entre elles par une valve servant à faire l'expansion d'une cellule dans l'autre. Le gaz est acheminé



vers les cellules par des conduits métalliques pouvant supporter jusqu'à 200 MPa. La pression du gaz est fournie par un compresseur à air. Le montage expérimental utilisé pour la mesure de la constante diélectrique du mélange saturé CO<sub>2</sub> - naphtalène à l'état supercritique est décrit en détail dans notre troisième article.

### 3-1 Détermination du premier coefficient du viriel $A_\epsilon$ :

Le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique est obtenu suite aux mesures de la constante diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la pression sur une isotherme T.

L'équation de travail pour la détermination de  $A_\epsilon$ , obtenue à partir des relations (I.2), (2.2) et (2.1.5) est telle que :

$$CM \frac{RT}{P} = A_\epsilon + \left[ \frac{B_\epsilon - A_\epsilon B_p}{A_\epsilon} \right] CM + \left[ \frac{A_\epsilon C_\epsilon - B_\epsilon^2 + A_\epsilon^2 (B_p^2 - C_p)}{A_\epsilon^3} \right] CM^2 + \dots \quad (3.2.1)$$

Si on se limite aux faibles pressions ( 1 à 1.4 MPa selon l'échantillon gazeux étudié ), on peut négliger le troisième terme dans le bras droit de l'équation (3.2.1). Le graphique de  $CM RT/P$  en fonction de  $CM$  se résume alors à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $A_\epsilon$ . La pente de la droite  $m = (B_\epsilon - A_\epsilon B_p)/A_\epsilon$  conduit à la détermination de  $B_\epsilon$  dans la mesure où nous connaissons  $A_\epsilon$  et  $B_p$ . Or,  $B_\epsilon$  est petit comparativement à  $A_\epsilon B_p$  et une petite erreur dans la détermination de la pente  $m$  peut conduire à une erreur importante sur la valeur de  $B_\epsilon$ <sup>20</sup>. D'où la nécessité d'utiliser une méthode plus précise pour la détermination de  $B_\epsilon$  et  $C_\epsilon$ .

### 3-2 Détermination du deuxième coefficient du viriel $B_e$ et du troisième coefficient $C_e$ :

Pour obtenir une plus grande précision dans la détermination du deuxième ( $B_e$ ) et du troisième ( $C_e$ ) coefficients du viriel de la constante diélectrique, nous avons eu recours à la technique de l'expansion développée par Buckingham et al.<sup>21</sup>.

Cette méthode consiste à mesurer en premier lieu la capacité totale de deux cellules quasi identiques ( $C_I = C_{A1} + C_{B0}$ ), dont les condensateurs sont similaires et branchés en parallèle (Figure a). L'une des cellules est remplie de gaz

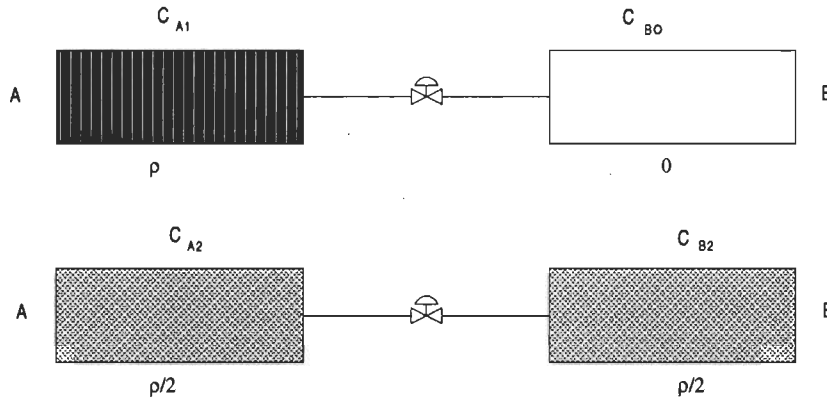


Figure a : Principe de la technique de l'expansion

à une densité « $\rho_A$ » et l'autre est vide. En ouvrant la valve entre les deux cellules et lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on mesure de nouveau la capacité totale ( $C_I' = C_{A2} + C_{B2}$ ). Comme les cellules ont des volumes presque identiques, la densité molaire est diminuée de moitié après l'expansion. La différence  $D_A = C_I' - C_I$  annule les parties linéaires en densité molaire (identiques avant et après l'expansion) et, il ne reste que les parties quadratiques, cubiques et d'ordres supérieures.

Considérons deux cellules A et B, de volumes  $V_A = V(1+\delta)$  et  $V_B = V(1-\delta)$  où  $\delta$  est petit. Les cellules ont des capacités à vide  $C_{A0} = C_0(1+\Delta)$  et  $C_{B0} = C_0(1-\Delta)$  où  $\Delta$  est petit et la capacité moyenne à vide est  $C_0 = (C_{A0} + C_{B0})/2$ . Supposons qu'initialement la cellule A contienne du gaz à une pression P et de densité

molaire  $\rho_A$ , ayant une constante diélectrique  $\epsilon_1$  et que la cellule B soit sous vide. La variation  $D_A = C_I' - C_I$  de la capacité totale des cellules avant et après l'expansion est donnée par <sup>19</sup> :

$$D_A / C_0 = (\epsilon_1 - 1)(\delta - \Delta) - \frac{1}{2} B_\epsilon' \rho_A^2 - \frac{3}{4} C_\epsilon' \rho_A^3 (1 + \frac{1}{3} \delta) + \dots, \quad (3.2.1)$$

où

$$A_\epsilon' = 3A_\epsilon, \quad (3.2.2)$$

$$B_\epsilon' = 3(B_\epsilon + A_\epsilon^2), \quad (3.2.3)$$

$$C_\epsilon' = 3(C_\epsilon + 2A_\epsilon B_\epsilon + A_\epsilon^3), \quad (3.2.4)$$

sont les coefficients dans le développement suivant:

$$\epsilon - 1 = A_\epsilon' \rho + B_\epsilon' \rho^2 + C_\epsilon' \rho^3 + \dots. \quad (3.2.5)$$

Pour éliminer les effets d'écart de volume et de capacité qui apparaissent dans le terme de droite de l'équation (3.2.1), nous effectuons une expansion de la cellule B vers la cellule A. La procédure expérimentale est similaire à celle de l'expansion de la cellule A vers la cellule B. La cellule B est remplie de gaz de densité  $\rho_2$  telle que  $\rho_2 \cong \rho_1$ , alors que la cellule A est sous vide. La capacité totale  $C_{II}$  est mesurée, puis l'expansion de B vers A est effectuée. Après l'équilibre thermodynamique, la capacité totale  $C'_{II}$ , après l'expansion est mesurée. La variation  $D_B = C'_{II} - C_{II}$  est donnée par <sup>19</sup> :

$$D_B / C_0 = -(\epsilon_2 - 1)(\delta - \Delta) - \frac{1}{2} B_\epsilon' \rho_B^2 - \frac{3}{4} C_\epsilon' \rho_B^3 (1 - \frac{1}{3} \delta) + \dots. \quad (3.2.6)$$

Les paramètres  $\delta$  et  $\Delta$  sont éliminés en combinant les équations (3.2.1) et (3.2.6).

Nous obtenons alors après avoir remplacé les coefficients  $A'_\epsilon$ ,  $B'_\epsilon$  et  $C'_\epsilon$  par leur expression respectivement donnée par les équations (3.2.2), (3.2.3) et (3.2.4):

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)} = & - \left( \frac{B_\epsilon + A_\epsilon^2}{6A_\epsilon^2} \right) [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)] \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{4B_\epsilon^2 - 3A_\epsilon C_\epsilon + 2B_\epsilon A_\epsilon^2 + A_\epsilon^4}{36A_\epsilon^4} \right) [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Les manipulations expérimentales lors des expansions sont réalisées de telle sorte que l'on ait  $\epsilon_1 \cong \epsilon_2$  dans l'équation (3.2.7). Une mise en graphique de la partie gauche de l'équation (3.2.7) en fonction de  $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$  permet de déterminer  $B_\epsilon$  à partir de la pente et  $C_\epsilon$  à partir de la courbure.

## Chapitre (4)

### Résultats complémentaires

Afin de compléter les résultats expérimentaux présentés dans notre premier article, nous présentons au tableau ci-dessous une comparaison des valeurs mesurées des coefficients du viriel de la constante diélectrique que nous avons obtenus avec celles de la littérature.

Pour le méthane ( $\text{CH}_4$ ), la valeur de notre premier coefficient du viriel de la constante diélectrique rejoint celle obtenue par Obriot *et al.*<sup>8</sup> dans les limites des incertitudes. Pour le deuxième et le troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique, à notre connaissance, nos valeurs sont les seules mesurées à 298.15 K. Pour l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), notre valeur de  $A_e$  ( $11.186 \pm 0.003$ )  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  est très proche de celle mesurée par Sliwinski<sup>23</sup> ( $11.22 \pm 0.03$ )  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ . Notre méthode de l'expansion nous a permis de déterminer à 298.15 K, une valeur de  $B_e$  qui est de ( $32.2 \pm 1.8$ )  $\text{cm}^6.\text{mol}^{-2}$ . Huot et Bose<sup>24</sup> avaient mesuré une valeur  $B_e = (21.66 \pm 0.08)$   $\text{cm}^6.\text{mol}^{-2}$  à 323.15 K. La valeur de  $B_e = (20 \pm 2)$   $\text{cm}^6.\text{mol}^{-2}$  obtenue par Sliwinski<sup>23</sup> à une température moyenne de 295 K nous apparaît erronée. En effet, Sliwinski<sup>26</sup> cite une valeur de  $B_R = (25.5 \pm 1.0)$   $\text{cm}^6.\text{mol}^{-2}$  ( $B_R$  étant le deuxième coefficient du viriel de l'indice de réfraction). Or, normalement on a  $B_e$  supérieur à  $B_R$ . Tel n'est pas le cas pour les mesures de Sliwinski<sup>23</sup>.

Pour le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), la valeur de  $A_e$  ( $16.052 \pm 0.006$ )  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  que nous avons mesurée dans ce travail est voisine de ( $15.93 \pm 0.03$ )  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  obtenue par Sliwinski<sup>23</sup> à 295 K et celle que nous avons mesurée pour le butane ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ),  $A_e$  ( $20.84 \pm 0.09$ )  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  se rapproche de celle annoncée ( $20.65$ )  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  par Watson *et al.*<sup>25</sup> à 298 K.

**Tableau a :** Comparaison de nos coefficients du viriel de la constante diélectrique avec ceux de la littérature.

	$A_\epsilon$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		$B_\epsilon$ (cm <sup>6</sup> . mol <sup>-2</sup> )		$C_\epsilon$ (cm <sup>9</sup> .mol <sup>-3</sup> )	
	Ce travail	Littérature	Ce travail	Littérature	Ce travail	Littérature
CH <sub>4</sub>	6.551 ± 0.002	6.547 ± 0.003 <sup>(a)</sup> 6.541 ± 0.003 <sup>(b)</sup>	7.23 ± 0.31	7.77 <sup>(g)</sup>	-246 ± 18	-284 <sup>(g)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11.186 ± 0.003	11.22 ± 0.003 <sup>(c)</sup> 11.162 ± 0.008 <sup>(d)</sup>	32.2 ± 1.8	20 ± 2 <sup>(c)</sup> 21.66 ± 0.08 <sup>(d)</sup>	-1180 ± 873	-1460 ± 150 <sup>(c)</sup> -1101 <sup>(d)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	16.052 ± 0.006	15.93 ± 0.03 <sup>(e)</sup>	----	76 ± 4 <sup>(e)</sup>	----	-5840 ± 300 <sup>(e)</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	20.84 ± 0.09	20.65 <sup>(f)</sup>	----	141.00 <sup>(h)</sup>	----	-13920 <sup>(h)</sup>

(a) Ref 8.

(b) Ref 22.

(c) Ref 23 (T=295 K).

(d) Ref 24 (T=323.15 K).

(e) Ref 23 (T=331 K).

(f) Ref 25.

(g) Ref 22 (extrapolée à 298.15 K).

(h) Ref 26.

Dans notre deuxième article, nous avons également étudié le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du SF<sub>6</sub> pur avant de nous consacrer au deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'interaction mixte CO<sub>2</sub> - SF<sub>6</sub>. En effet, par une mise en graphique des valeurs de B<sub>e</sub> des différents mélanges étudiés en fonction de la fraction molaire X du CO<sub>2</sub>, selon l'équation 3 (article 2), nous avons extrapolé à X=0 la valeur du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du SF<sub>6</sub> pur ( $65.14 \pm 1.80$ ) cm<sup>6</sup>.mol<sup>-2</sup>. Cette valeur s'accorde bien avec celles obtenues à 323.15 K par Hosticka et Bose <sup>27</sup> ( $63.31 \pm 2.80$ ) cm<sup>6</sup>.mol<sup>-2</sup> et par Nelson et Cole <sup>28</sup> (64.1) cm<sup>6</sup>.mol<sup>-2</sup>.

Pour le SF<sub>6</sub>, après avoir séparé B<sub>OR</sub> de B<sub>e</sub>, nous avons obtenu une valeur du moment hexadécapolaire  $\phi = (10.75 \pm 0.75) \times 10^{-42}$  esu.cm<sup>4</sup>. Nelson et Cole <sup>28</sup> avaient obtenu, à partir de la mesure du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du SF<sub>6</sub> pur, une valeur du moment hexadécapolaire. Cette valeur est erronée, comme il a été précisé par Hosticka et Bose <sup>27</sup>, pour deux raisons : Nelson et Cole ont, (a) utilisé des paramètres du potentiel qui sont déduits du deuxième coefficient du viriel de pression, (b) utilisé une valeur calculée de B<sub>ind</sub> au lieu d'une valeur déterminée expérimentalement. Hosticka et Bose <sup>27</sup> ont repris l'étude du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du SF<sub>6</sub> pour trois températures différentes dans le but de déterminer B<sub>ind</sub> expérimentalement. Ils ont supposé que la dépendance en température introduite par le facteur de Boltzmann dans l'expression de B<sub>ind</sub> est négligeable. Alors, suivant la relation B<sub>e</sub> = B<sub>ind</sub> + B<sub>OR</sub>, la dépendance en température de B<sub>e</sub> est manifestée à travers le facteur 1/T dans l'expression de B<sub>OR</sub>. Faisant varier B<sub>e</sub> en fonction de 1/T, Hosticka et Bose ont trouvé une valeur de B<sub>ind</sub> = 28.04 cm<sup>6</sup>.mol<sup>-2</sup>. Cette valeur est combinée avec le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique selon B<sub>e</sub> - B<sub>ind</sub> = B<sub>OR</sub>, à chaque température étudiée, afin d'obtenir les contributions orientationnelles à partir desquelles ils ont dérivé une valeur moyenne du moment hexadécapolaire  $\phi = (5.40 \pm 0.70) \times 10^{-41}$  esu.cm<sup>4</sup>. Cette valeur ne concorde pas avec notre résultat. Ceci provient du fait que la valeur de B<sub>ind</sub> déterminée par Hosticka et Bose <sup>27</sup> constitue environ 60 % de notre valeur de

$B_{ind} = B_R + B_{IR} = 46.9 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ , utilisée lors de notre étude selon l'approche plus récente de Birnbaum et Bose <sup>15</sup>. D'un autre côté, Rosenberg et Birnbaum <sup>29</sup> et ensuite Birnbaum et Sutter <sup>30</sup>, par l'étude du spectre d'absorption du  $\text{SF}_6$  dans l'infra-rouge lointain ont déduit une valeur  $\phi = 5.6 \times 10^{-42} \text{ esu} \cdot \text{cm}^4$ . Comme il n'existe pas de méthode directe pour la détermination des moments hexadécapolaires, il est difficile de confirmer une valeur exacte de  $\phi$ . Toutefois, nous pouvons conclure que notre étude du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique du  $\text{SF}_6$ , a substantiellement amélioré la situation depuis la première tentative par Nelson et Cole <sup>28</sup>.

Dans notre troisième article, nous avons déterminé les solubilités de la naphthalène dans le  $\text{CO}_2$  à l'état supercritique à partir des mesures de la constante diélectrique du  $\text{CO}_2$  - naphthalène à saturation et celles du  $\text{CO}_2$  pur respectivement sur la même isotherme. Il y a lieu de préciser que les mesures de la constante diélectrique du  $\text{CO}_2$  pur ont été prises indépendamment de celles du  $\text{CO}_2$  - naphthalène, aux mêmes températures sur une plage de pression allant de 10 MPa à 30 MPa comme le montre la figure 3 de notre troisième article. Nous avons ensuite interpolé celles-ci aux pressions de mesure de la solubilité sur les isothermes correspondantes. Le tableau b ci-dessous, présente les constantes diélectriques du  $\text{CO}_2$  - naphthalène à saturation et celles du  $\text{CO}_2$  pur en fonction de la pression le long des isothermes étudiées.



**Tableau b :** Les valeurs de la constante diélectrique  $\epsilon'$  du mélange CO<sub>2</sub>-naphtalène à saturation et celles du CO<sub>2</sub> pur  $\epsilon''$  en fonction de la pression sur les isothermes étudiées.

T = 313.15 K	P (MPa)	$\epsilon'$	$\epsilon''$
	12.419	1.477765	1.436226
	13.557	1.502513	1.454385
	14.487	1.516368	1.465859
	16.276	1.540381	1.482905
	18.760	1.566697	1.502166
	20.761	1.585729	1.516103
	23.205	1.605969	1.530587
	26.127	1.618862	1.542757
T = 318.15 K			
	12.254	1.431763	1.393254
	13.534	1.470776	1.421725
	14.752	1.498139	1.441198
	16.822	1.531727	1.464729
	18.125	1.548935	1.476458
	20.297	1.573188	1.493756
	22.342	1.592649	1.508233
	24.513	1.610466	1.521063
	28.057	1.632815	1.537246
T = 323.15 K			
	12.014	1.363513	1.337568
	13.915	1.406708	1.394729
	14.904	1.470771	1.412480
	16.522	1.511118	1.439184
	18.540	1.547923	1.462152
	20.562	1.574923	1.477963
	22.203	1.592659	1.488092
	24.446	1.614210	1.500829
	26.542	1.633657	1.513263
	28.664	1.653355	1.526778
	30.472	1.669361	1.538170

## Conclusion

Nous avons pris avantage de la précision et de l'adaptabilité de la méthode diélectrique afin d'étudier la densité et le facteur de compressibilité des hydrocarbures légers, le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'interaction mixte (  $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$  ) et enfin la solubilité des solides dans les fluides à l'état supercritique. La méthode diélectrique étant une méthode électrique, elle est simple, absolue et précise.

Dans notre premier article, nous avons montré que les mesures de la constante diélectrique lorsqu' associées aux coefficients du viriel  $A_\epsilon$ ,  $B_\epsilon$  et  $C_\epsilon$  conduisent à des valeurs très précises de la densité molaire et du facteur de compressibilité des principaux composants du gaz naturel. De ce fait, nous notons pour le  $\text{CH}_4$  des écarts inférieurs à 0.06% par rapport aux facteurs de compressibilité calculés selon l'équation d'état de Setzmann et Wagner <sup>31</sup>. Pour le  $\text{C}_2\text{H}_6$ , les écarts notés sont moindres que 0.45% par rapport aux valeurs calculées selon l'équation de Friend et al. <sup>32</sup>. Nous avons obtenu des écarts maximum de 0.29% et 1%, par rapport à l'équation de Younglove et Ely <sup>33</sup>, respectivement pour le  $\text{C}_3\text{H}_8$  et le  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ .

Notre deuxième article a fait l'objet de la détermination expérimentale et de l'étude du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de l'interaction mixte  $\text{CO}_2$  -  $\text{SF}_6$ . Après l'analyse des différents termes de celui-ci, nous avons déduit le moment quadrupolaire du  $\text{CO}_2$ . La valeur de celui-ci, obtenue dans cette étude, est en excellent accord avec celle déterminée par la méthode de la biréfringence induite. Étant une méthode directe, la biréfringence induite ne nécessite pas l'analyse du potentiel intermoléculaire comme dans notre cas.

Notre troisième article constitue une nouvelle avenue pour la méthode de la constante diélectrique. Nos résultats sur la solubilité de la naphthalène dans le  $\text{CO}_2$

à l'état supercritique concordent bien avec la littérature. Néanmoins, la technique expérimentale décrite dans notre troisième article peut être améliorée afin de réduire le temps nécessaire à l'obtention de la saturation. Ceci peut être réalisé, comme mentionné dans notre article, en faisant circuler le solvant à pression constante au moyen d'une pompe de circulation, à travers une cellule remplie de soluté et la cellule diélectrique montées en série dans un circuit fermé. Ceci aiderait à saturer le solvant supercritique avant d'arrêter la pompe de circulation et laisser ensuite l'équilibre thermodynamique s'établir. Une autre alternative serait de remplacer nos deux cellules du soluté par une cellule plus longue ou par une batterie de cellules afin d'augmenter le temps de contact du soluté avec le solvant.

## Références

- 1- C.J.F. Böttcher, *Theory of electric polarization*, vol. 1, Elsevier Amsterdam (1973).
- 2- P.F. Mossotti, Bibl. Univer. Modena 6, p. 193 (1894).
- 3- R. Clausius, *Die Mechanische Wärmttheorie*, vol II, Braunchwerch (1879).
- 4- N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price et M. Davis, *Dielectric properties and molecular behavior*, Chap. 3, Van Nostrand - Rienhold , London (1969).
- 5- D.E. Diller, J. Chem. Phys. 49, p. 3096 (1968).
- 6- J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, R. Okambawa et D. Ingrain, Int. J. Thermophys. 13, p. 685 (1992).
- 7- J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, R. Okambawa et D. Ingrain, Fluid Phase Equil. 88, p. 137 (1993).
- 8- J. Obriot, J. Ge, T.K. Bose et J.M. St-Arnaud, Fluid Phase Equil. 86, p. 315 (1993).
- 9- D.R. Johnson et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 94, p. 3849 (1991).
- 10- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 52, p. 140 (1970).
- 11- H. Sutter, *Dielectric and related molecular processes*. Specialist Periodical Reports, vol 1, chap. 3, Chemical Society, London (1972).
- 12- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 51, p. 1029 (1955).
- 13- A.D. Buckingham, Trans. Faraday Soc. 52, p. 747 (1956).
- 14- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 22, p. 17 (1956).
- 15- G. Birnbaum et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 71, p. 17 (1971).
- 16- T.L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*, Addison - Wesley, London (1962).
- 17- A. Dedit, J. Brielles, M. Lallemand et D. Vidal, High Temp. - High Pres. 6, p. 189 (1974).
- 18- R.H. Orcutt et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 46, p. 697 (1967).
- 19- J. Huot et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 95, p. 2683 (1991).
- 20- T.K. Bose, *dans Phenomena Induced by Intermolecular Interaction*, edited by G. Birnbaum, Plenum, New York, 1985.
- 21- A.D. Buckingham, R.H. Cole et H. Sutter, J. Chem. Phys. 52, p. 5960 (1970).

- 22- T.K. Bose, J. S. Sochanski et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 57, p. 3592 (1972).
- 23- P. Sliwinski, Zeitschrift für Physikalische Chemie 68, p. 91 (1969).
- 24- J. Huot et T.K. Bose, communication privée (1993).
- 25- H.E. Watson, G.P. Kane et K.L. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. (London) A156, p. 130 (1936).
- 26- P. Sliwinski, Zeitschrift für Physikalische Chemie 63, p. 263 (1964).
- 27- C. Hosticka et T.K. Bose, J. Chem. Phys. 60, p. 1318 (1974).
- 28- R.D. Nelson et R.H. Cole, J. Chem. Phys. 54, p. 4033 (1971).
- 29- A. Rosenberg et G. Birnbaum, J. Chem. Phys. 52, p. 683 (1970).
- 30- G. Birnbaum et H. Sutter, Mol. Phys. 42, p. 21 (1981).
- 31- U. Setzmann et W. Wagner, J. Chem. Ref. Data 20, p. 1061 (1991).
- 32- D.G. Friend, H. Ingham et J.F. Ely, J. Chem. Ref. Data 20, p. 275 (1991).
- 33- B.A. Younglove et J.F. Ely, J. Chem Ref. Data 16, p. 577 (1987).

---

## Measurement of the compression factor of light hydrocarbons by a dielectric method

---

Jean-Marie St-Arnaud, Ahmed Hourri, Tapan K Bose

Groupe de Recherche sur les Diélectriques, Département de Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières G9A 5H7, Canada

Dominique Ingrain

Direction des Études et Techniques Nouvelles, Gaz de France, 93211 La Plaine St-Denis, Cedex, France

Presented at the 13th European Conference on Thermophysical Properties, Lisboa, Portugal,

30 August–3 September 1993

---

**Abstract.** It is shown that precise measurement (uncertainty of 1 ppm) of the dielectric constant ( $\epsilon$ ), when combined with the first three dielectric virial coefficients ( $a_\epsilon$ ,  $b_\epsilon$ , and  $c_\epsilon$ ), leads to accurate values of the molar density ( $\rho$ ). Values of the compression factor  $Z$  have been obtained through the equation  $Z = p/\rho RT$ . We report the measured values of  $Z$  as a function of  $p$  for gaseous  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , and  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  at 298.15 K for pressures up to 15 MPa. Values of  $Z$  are compared with the latest equation of state for each light hydrocarbon. Deviations vary between 0.006% and 0.06% for  $\text{CH}_4$ , between 0.0002% and 0.44% for  $\text{C}_2\text{H}_6$ , between 0.11% and 0.28% for  $\text{C}_3\text{H}_8$ , and between 0.25% and 1.00% for  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ . The virial coefficients  $b$  and  $c$  have also been obtained and agree with literature values.

### 1 Introduction

The precision in the measurement of the compression factor  $Z$  is important from the point of view of fundamental as well as applied science. The compression factor is a direct measure of the importance of molecular interactions. In the gas industry, the compression factor is necessary to calculate the cost of natural gas. The cost of gas, which depends on the heat content, is calculated on the basis of heat per unit mass. The mass,  $m$ , of natural gas is derived from the compression factor by use of the formula

$$m = \frac{MpV}{ZRT}, \quad (1)$$

where  $M$  is the molecular weight,  $p$  is the pressure,  $V$  is the volume,  $R$  is the universal gas constant, and  $T$  is the absolute temperature.

The purpose of this article is to show that measurements of the dielectric constant lead to precise determination of the compression factor of light hydrocarbons. We have already shown (St-Arnaud et al 1992) that the dielectric-constant method is as precise as the  $pVT$  expansion technique and the refractive-index method (Bose et al 1986; Achtermann et al 1991). The dielectric-constant method, being an electric measurement technique, is much simpler and can easily lead to miniaturization.

### 2 Mathematical development

The compression factor,  $Z$ , is given by

$$Z = \frac{p}{\rho RT}, \quad (2)$$

where  $\rho$  is the molar density and  $R = 8.314510 \pm 0.000008 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  is the molar gas constant (Cohen and Taylor 1986). The objective of the dielectric method is to determine the density from the Clausius–Mossotti relation for the dielectric

constant,  $\epsilon$ . This relation is given by

$$P_t = \frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 2)\rho} = \frac{\epsilon_{CM}}{\rho}, \quad (3)$$

where  $P_t$  is the total polarization and  $\epsilon_{CM} = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ . The latter can be expanded in a virial series as

$$\epsilon_{CM} = a_\epsilon \rho + b_\epsilon \rho^2 + c_\epsilon \rho^3 + \dots, \quad (4)$$

where  $a_\epsilon$ ,  $b_\epsilon$ , and  $c_\epsilon$  are respectively, the first, second, and third dielectric virial coefficients. Details of the mathematical development have been presented in a previous publication (St-Arnaud et al 1993).

From equation (4), we can show that to the third-power approximation, the density is given by

$$\rho = \frac{\epsilon_{CM}}{a_\epsilon} - \frac{b_\epsilon}{a_\epsilon} \left( \frac{\epsilon_{CM}}{a_\epsilon} \right)^2 + \frac{2b_\epsilon^2 - a_\epsilon c_\epsilon}{a_\epsilon^2} \left( \frac{\epsilon_{CM}}{a_\epsilon} \right)^3 + \dots, \quad (5)$$

which leads to the third-power approximation on the compression factor

$$Z = \frac{p}{RT} \left[ \frac{a_\epsilon}{\epsilon_{CM}} + \frac{b_\epsilon}{a_\epsilon} + \left( \frac{a_\epsilon c_\epsilon - b_\epsilon^2}{a_\epsilon^3} \right) \epsilon_{CM} \right] + \dots. \quad (6)$$

The determination of  $Z$  can then be obtained from measurements of  $p$ ,  $T$ ,  $\epsilon$ ,  $a_\epsilon$ ,  $b_\epsilon$ , and  $c_\epsilon$ .

### 3 Experimental procedure

The first dielectric virial coefficient,  $a_\epsilon$ , is obtained from the measurement of the dielectric constant,  $\epsilon$ , as a function of pressure along one isotherm. The equation of state,

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + b\rho + c\rho^2 + \dots, \quad (7)$$

is associated with equation (4) in order to get

$$\frac{\epsilon_{CM} RT}{p} = a_\epsilon + \left( \frac{b_\epsilon - a_\epsilon b}{a_\epsilon} \right) \epsilon_{CM} + \left[ \frac{a_\epsilon c_\epsilon - b_\epsilon^2 + a_\epsilon^2 (b^2 - c)}{a_\epsilon^3} \right] \epsilon_{CM}^2 + \dots, \quad (8)$$

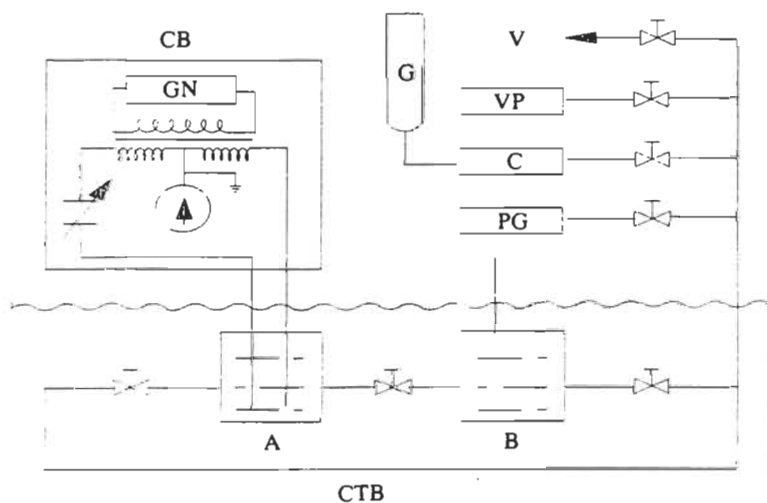
where  $b$  and  $c$  are, respectively, the second and third virial coefficients. A least-squares fit of  $\epsilon_{CM} RT/p$  as a function of  $\epsilon_{CM}$  gives  $a_\epsilon$  from the intercept of the curve.

In order to determine precisely  $b_\epsilon$  and  $c_\epsilon$  we used an expansion technique developed by Buckingham et al (1970). This method essentially consists of first measuring the sum of capacitances of two similar cells, one of which is filled with gas at density  $\rho_A$  and the other is evacuated (see figure 1). The gas is then allowed to fill both cells, the density is almost halved, and the sum of capacitances is measured again. In this process, the linear term in density remains the same before and after the expansion, but the quadratic and higher-order terms change. Therefore, the second and third dielectric virial coefficients are determined by the change in total capacitance. Details of this expansion technique are given by Kirouac and Bose (1976) and Huot and Bose (1991). The working relation for the determination of  $b_\epsilon$  and  $c_\epsilon$  is

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)} = & - \left( \frac{b_\epsilon + a_\epsilon^2}{6a_\epsilon^2} \right) [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)] \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{4b_\epsilon^2 - 3a_\epsilon c_\epsilon + 2b_\epsilon a_\epsilon^2 + a_\epsilon^4}{36a_\epsilon^4} \right) [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]^2 + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

where  $C_0$  is the mean geometric capacitance [ $C_0 = \frac{1}{2}(C_A + C_B)$ ] under vacuum,  $D_A$  is the change of capacitance measured when the gas of dielectric constant  $\epsilon_1$  and density  $\rho_1$  in cell A is expanded into the evacuated cell B. Similarly, if the expansion takes place from cell B (gas of dielectric constant  $\epsilon_2$  and density  $\rho_2$ ) to cell A, the change in capacitance is  $D_B$ . The combination of the two expansions eliminates the mismatch of capacitors and volumes between the two cells. We do the expansion measurements in such a way that  $\epsilon_1 \approx \epsilon_2$ . On plotting the left-hand side of equation (9) against  $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$ , one can determine  $b_e$  from the slope and  $c_e$  from the curvature.

The schematic diagram of the experimental setup is presented in figure 1. The dielectric measurements were carried out at 1 kHz with a capacitance bridge (Andeen Hagerling, model 2500A).<sup>(1)</sup> The precision on capacitance measurement is estimated to be  $5 \times 10^{-6}$  pF. Details of the construction are given by Huot and Bose (1991). The measurement system (dielectric cells and valves) was immersed into a constant-temperature bath. Temperature was controlled by a circulating bath within  $\pm 0.01$  K and was measured with a thermistor that had been calibrated against a platinum resistance thermometer. The uncertainty in the temperature measurement was 0.01 K. The pressures were measured with a quartz pressure transducer calibrated against a pressure standard manufactured by Desgranges and Huot and having a precision of the order of 0.005%. A polynomial for the pressure values in terms of the readings of the transducer was fitted for the purpose of calibration. Considering the fitting procedure and the small errors in temperature measurement, we estimate the final precision to be of the order of 0.01% for pressures above 1.5 MPa. For lower pressures, the uncertainty increases to 0.05% down to 0.5 MPa. Below this pressure the calibration is very difficult, and the uncertainty in pressure is of the order of 0.1%. For all the results reported here, we included a correction for the effect of pressure on the plates of the geometric capacitance  $C_g$  of the cells. The relation between  $C_g(p)$ , the geometric capacitance at pressure  $p$ , and the vacuum capacitance  $C_g(0)$  is  $C_g(p) = C_g(0) (1 - \gamma p)$ , where  $\gamma$  is the compressibility of copper (ie  $\gamma = 2.4 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ ).



**Figure 1.** Schematic diagram of the experimental setup for the dielectric-constant technique. A, B: measurement cells; C: compressor; CB: capacitance bridge; G: gas; GN: generator; PG: pressure gauge; V: vent; VP: vacuum pump; CTB: controlled temperature bath.

<sup>(1)</sup> Andeen-Hagerling Inc., 31899 Miles Road, Chagrin Falls, Ohio 44022, USA.

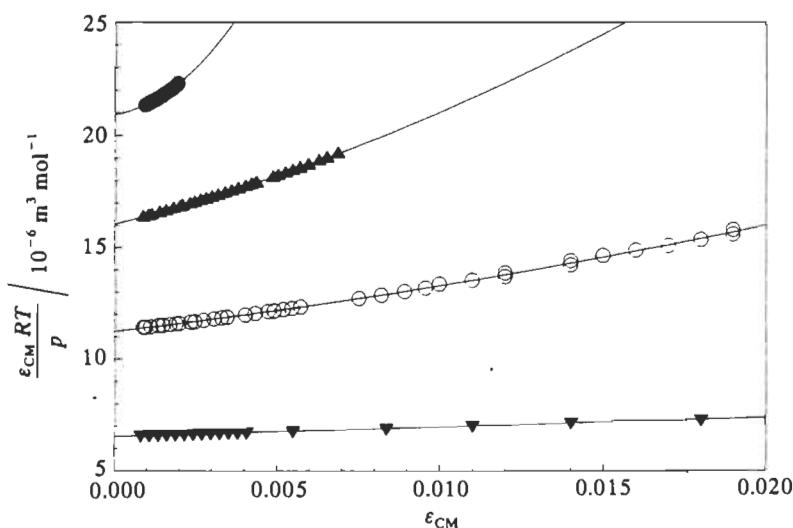


#### 4 Experimental results

The gases were used as supplied by Air Liquide<sup>(2)</sup> without further purification. In order to maintain each gas in the vapor phase at 298.15 K, the maximum pressure was 15 MPa for CH<sub>4</sub>, 3.78 MPa for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0.88 MPa for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and 0.21 MPa for n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Figure 2 shows comparative curves of equation (8) at 298.15 K for the determination of  $a_e$  for CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Table 1 gives the values for  $a_e$  of all light hydrocarbons. The values of  $b_e$  and  $c_e$  are determined according to equation (9). Figure 3 presents curves of the left-hand side of this equation as a function of  $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$ . In table 1, we also give the values of  $b_e$  and  $c_e$  for CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. The determination of  $\epsilon$  as a function of  $p$  along one isotherm can then be associated with the values of  $a_e$ ,  $b_e$ , and  $c_e$  in order to obtain the density ( $\rho$ ) and the compression factor ( $Z$ ) according to equations (5) and (6), respectively. In table 2 we present the measured values of  $\epsilon$ , the density ( $\rho_m$ ), and the compression factor ( $Z_m$ ), the calculated values of the density ( $\rho_{calc}$ ) according to the equation of state (EOS), and the deviations  $\Delta Z/\% = 100(Z_{calc} - Z_m)/Z_{calc}$ , where  $Z_{calc}$  is the calculated value for the compound as a function of  $p$  for CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. The deviations  $\Delta Z$  are reported in figure 4 as a function of the pressure for each light hydrocarbon.

The pressure virial coefficients have been obtained from a least-squares fit of the equation

$$\frac{Z-1}{\rho} = b + c\rho + \dots \quad (10)$$



**Figure 2.** Curves of  $\epsilon_{CM}RT/p$  as a function of  $\epsilon_{CM} = [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)]$  for gaseous CH<sub>4</sub> (▼), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (○), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (▲), and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (●) at 298.15 K.

**Table 1.** The dielectric virial coefficients,  $a_e$ ,  $b_e$ , and  $c_e$  for light hydrocarbons at 298.15 K.

Gas	$a_e/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$b_e/\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2}$	$c_e/\text{cm}^9 \text{ mol}^{-3}$
CH <sub>4</sub>	$6.551 \pm 0.002$	$7.23 \pm 0.31$	$-246 \pm 18$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$11.186 \pm 0.003$	$32.2 \pm 1.8$	$-1180 \pm 873$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$16.052 \pm 0.006$		
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$20.84 \pm 0.09$		

<sup>(2)</sup> Air Liquide Canada Ltd, 1155 Sherbrooke Ouest, Montréal, Québec H3A 1H8, Canada.

**Table 2.** Measured values of dielectric constant,  $\varepsilon$ , density,  $\rho_m$ , compression factor,  $Z_m$ , and calculated values of density,  $\rho_{calc}$ , according to various equations of state (EOS) for a number of light hydrocarbons as a function of pressure,  $p$ , at 298.15 K. The deviation  $\Delta Z/\% = 100(Z_{calc} - Z_m)/Z_{calc}$  is also shown. (a)  $CH_4$ , (b)  $C_2H_6$ , (c)  $C_2H_8$ , (d)  $n-C_4H_{10}$ .

$p$ MPa ( $\pm 0.01\%$ )	$\varepsilon - 1$ ( $\pm 6 \times 10^{-7}$ )	$\rho_m$ mol dm $^{-3}$	$\rho_{calc}$ mol dm $^{-3}$	$Z_m$	$\Delta Z$ %
(a) $CH_4$ , EOS of Setzmann and Wagner (1991)					
15.0015	0.153654	7.3928 $\pm$ 0.0062	7.3961	0.8185 $\pm$ 0.0008	-0.0371
14.5317	0.148316	7.1490 $\pm$ 0.0059	7.1519	0.8199 $\pm$ 0.0008	-0.0323
13.9873	0.142096	6.8639 $\pm$ 0.0054	6.8663	0.8220 $\pm$ 0.0008	-0.0299
13.0180	0.130955	6.3501 $\pm$ 0.0047	6.3520	0.8269 $\pm$ 0.0007	-0.0214
12.0562	0.119888	5.8359 $\pm$ 0.0041	5.8374	0.8333 $\pm$ 0.0007	-0.0184
11.0139	0.107958	5.2773 $\pm$ 0.0035	5.2784	0.8419 $\pm$ 0.0007	-0.0210
10.0428	0.096972	4.7589 $\pm$ 0.0029	4.7597	0.8512 $\pm$ 0.0007	-0.0072
9.03389	0.085761	4.2257 $\pm$ 0.0024	4.2263	0.8623 $\pm$ 0.0006	-0.0047
8.02961	0.074860	3.7031 $\pm$ 0.0020	3.7037	0.8746 $\pm$ 0.0008	-0.0061
7.00068	0.064005	3.1788 $\pm$ 0.0016	3.1793	0.8883 $\pm$ 0.0008	-0.0066
6.00862	0.053872	2.6856 $\pm$ 0.0013	2.6861	0.9025 $\pm$ 0.0008	-0.0158
5.00792	0.044002	2.2017 $\pm$ 0.0010	2.2021	0.9175 $\pm$ 0.0006	-0.0150
3.99796	0.034407	1.7278 $\pm$ 0.0007	1.7282	0.9334 $\pm$ 0.0005	-0.0265
3.00044	0.025294	1.2746 $\pm$ 0.0005	1.2750	0.9496 $\pm$ 0.0005	-0.0346
2.00106	0.016523	0.8354 $\pm$ 0.0003	0.8357	0.9662 $\pm$ 0.0005	-0.0373
1.49872	0.012247	0.6202 $\pm$ 0.0002	0.6205	0.9747 $\pm$ 0.0005	-0.0410
1.40012	0.011418	0.5784 $\pm$ 0.0002	0.5787	0.9764 $\pm$ 0.0005	-0.0440
1.30001	0.010579	0.5361 $\pm$ 0.0002	0.5363	0.9781 $\pm$ 0.0005	-0.0439
1.20011	0.009746	0.4941 $\pm$ 0.0002	0.4943	0.9798 $\pm$ 0.0005	-0.0441
1.10011	0.008916	0.4521 $\pm$ 0.0002	0.4523	0.9815 $\pm$ 0.0005	-0.0438
1.00015	0.008089	0.4103 $\pm$ 0.0002	0.4105	0.9832 $\pm$ 0.0006	-0.0434
0.90012	0.007265	0.3686 $\pm$ 0.0001	0.3688	0.9849 $\pm$ 0.0006	-0.0425
0.80006	0.006444	0.3271 $\pm$ 0.0001	0.3272	0.9866 $\pm$ 0.0006	-0.0411
0.70008	0.005627	0.2857 $\pm$ 0.0001	0.2858	0.9884 $\pm$ 0.0006	-0.0500
0.60013	0.004814	0.2445 $\pm$ 0.0001	0.2446	0.9901 $\pm$ 0.0006	-0.0482
0.50012	0.004003	0.2034 $\pm$ 0.0001	0.2035	0.9919 $\pm$ 0.0006	-0.0562
0.40008	0.003196	0.1624 $\pm$ 0.0001	0.1625	0.9938 $\pm$ 0.0007	-0.0641
0.30008	0.002392	0.1216 $\pm$ 0.0001	0.1216	0.9953 $\pm$ 0.0007	-0.0518
(b) $C_2H_6$ , EOS of Friend et al (1991)					
3.78524	0.089089	2.5612 $\pm$ 0.0032	2.5725	0.5982 $\pm$ 0.0008	-0.4471
3.61074	0.803320	2.3173 $\pm$ 0.0025	2.3262	0.6285 $\pm$ 0.0008	-0.3757
3.55604	0.077879	2.2487 $\pm$ 0.0024	2.2571	0.6379 $\pm$ 0.0008	-0.3729
3.45565	0.073649	2.1301 $\pm$ 0.0021	2.1382	0.6544 $\pm$ 0.0008	-0.3781
3.35364	0.069684	2.0186 $\pm$ 0.0019	2.0261	0.6702 $\pm$ 0.0007	-0.3770
3.25189	0.065954	1.9133 $\pm$ 0.0017	1.9217	0.6856 $\pm$ 0.0007	-0.4377
3.13913	0.062198	1.8070 $\pm$ 0.0015	1.8121	0.7007 $\pm$ 0.0007	-0.3320
3.00081	0.057860	1.6839 $\pm$ 0.0013	1.6888	0.7188 $\pm$ 0.0007	-0.2823
2.90234	0.054933	1.6006 $\pm$ 0.0012	1.6053	0.7314 $\pm$ 0.0007	-0.2852
2.84351	0.053246	1.5525 $\pm$ 0.0011	1.5571	0.7388 $\pm$ 0.0007	-0.2962
2.73117	0.050148	1.4640 $\pm$ 0.0001	1.4686	0.7525 $\pm$ 0.0006	-0.3087
2.57499	0.046095	1.3478 $\pm$ 0.0009	1.3519	0.7706 $\pm$ 0.0006	-0.2970
2.47180	0.004356	1.2751 $\pm$ 0.0008	1.2785	0.7819 $\pm$ 0.0006	-0.2582
2.36772	0.041097	1.2041 $\pm$ 0.0007	1.2071	0.7932 $\pm$ 0.0006	-0.2461
2.20866	0.037487	1.1000 $\pm$ 0.0006	1.1025	0.8099 $\pm$ 0.0006	-0.2236
2.14519	0.036093	1.0597 $\pm$ 0.0006	1.0622	0.8166 $\pm$ 0.0006	-0.2396
2.05539	0.034171	1.0040 $\pm$ 0.0005	1.0065	0.8258 $\pm$ 0.0006	-0.2460
1.95362	0.032054	0.9426 $\pm$ 0.0005	0.9450	0.8360 $\pm$ 0.0006	-0.2500
1.85404	0.030049	0.8844 $\pm$ 0.0005	0.8865	0.8456 $\pm$ 0.0006	-0.2317
1.74994	0.028006	0.8249 $\pm$ 0.0004	0.8269	0.8557 $\pm$ 0.0006	-0.2429
1.65902	0.026277	0.7745 $\pm$ 0.0004	0.7762	0.8640 $\pm$ 0.0006	-0.2097

Table 2 (continued)

$p$ MPa ( $\pm 0.01\%$ )	$\varepsilon - 1$ ( $\pm 6 \times 10^{-7}$ )	$\rho_m$ mol dm $^{-3}$	$\rho_{calc}$ mol dm $^{-3}$	$Z_m$	$\Delta Z$ %
1.54116	0.024083	0.7105 $\pm$ 0.0003	0.7120	0.8749 $\pm$ 0.0006	-0.2063
1.49291	0.023209	0.6850 $\pm$ 0.0003	0.6863	0.8791 $\pm$ 0.0005	-0.1820
1.44385	0.022324	0.6591 $\pm$ 0.0003	0.6604	0.8836 $\pm$ 0.0005	-0.1877
1.38844	0.021330	0.6300 $\pm$ 0.0003	0.6314	0.8890 $\pm$ 0.0005	-0.2345
1.32799	0.020281	0.5993 $\pm$ 0.0003	0.6003	0.8938 $\pm$ 0.0005	-0.1682
1.26829	0.019249	0.5690 $\pm$ 0.0002	0.5700	0.8990 $\pm$ 0.0005	-0.1601
1.18445	0.017820	0.5271 $\pm$ 0.0002	0.5280	0.9064 $\pm$ 0.0005	-0.1684
1.12857	0.016885	0.4997 $\pm$ 0.0002	0.5004	0.9111 $\pm$ 0.0005	-0.1539
1.07224	0.015952	0.4722 $\pm$ 0.0002	0.4729	0.9159 $\pm$ 0.0005	-0.1504
1.00900	0.014917	0.4417 $\pm$ 0.0002	0.4424	0.9213 $\pm$ 0.0005	-0.1526
0.98843	0.014584	0.4320 $\pm$ 0.0002	0.4326	0.9230 $\pm$ 0.0005	-0.1483
0.94302	0.013854	0.4104 $\pm$ 0.0002	0.4110	0.9268 $\pm$ 0.0005	-0.1459
0.89208	0.013041	0.3865 $\pm$ 0.0002	0.3870	0.9310 $\pm$ 0.0005	-0.1395
0.84499	0.012298	0.3646 $\pm$ 0.0002	0.3651	0.9348 $\pm$ 0.0005	-0.1273
0.61850	0.008818	0.2618 $\pm$ 0.0001	0.2620	0.9529 $\pm$ 0.0006	-0.0871
0.59999	0.008540	0.2536 $\pm$ 0.0001	0.2538	0.9544 $\pm$ 0.0006	-0.0883
0.55696	0.007898	0.2346 $\pm$ 0.0001	0.2347	0.9577 $\pm$ 0.0006	-0.0736
0.52813	0.007470	0.2219 $\pm$ 0.0001	0.2220	0.9600 $\pm$ 0.0006	-0.0739
0.44914	0.007043	0.2092 $\pm$ 0.0001	0.2093	0.9622 $\pm$ 0.0006	-0.0632
0.42697	0.005988	0.1780 $\pm$ 0.0001	0.1780	0.9676 $\pm$ 0.0006	-0.0330
0.36246	0.005055	0.1503 $\pm$ 0.0001	0.1503	0.9727 $\pm$ 0.0006	-0.0382
0.31771	0.004413	0.1313 $\pm$ 0.0001	0.1313	0.9763 $\pm$ 0.0006	-0.0508
0.23354	0.003222	0.9590 $\pm$ 0.0001	0.0959	0.9823 $\pm$ 0.0007	-0.0002
0.19884	0.002736	0.0814 $\pm$ 0.0001	0.0814	0.9848 $\pm$ 0.0008	0.0156
0.15849	0.002174	0.0647 $\pm$ 0.0000	0.0647	0.9876 $\pm$ 0.0009	0.0440
(c) $C_3H_8$ , EOS of Younglove and Ely (1987)					
0.88638	0.020748	0.4278 $\pm$ 0.0002	0.4280	0.8356 $\pm$ 0.0005	-0.2135
0.85132	0.019727	0.4069 $\pm$ 0.0002	0.4072	0.8438 $\pm$ 0.0005	-0.2421
0.82485	0.018973	0.3915 $\pm$ 0.0002	0.3918	0.8498 $\pm$ 0.0005	-0.2620
0.78954	0.017989	0.3713 $\pm$ 0.0002	0.3717	0.8577 $\pm$ 0.0005	-0.2797
0.75954	0.017174	0.3545 $\pm$ 0.0001	0.3550	0.8640 $\pm$ 0.0005	-0.2694
0.73486	0.016511	0.3409 $\pm$ 0.0001	0.3414	0.8693 $\pm$ 0.0005	-0.2716
0.70989	0.015849	0.3273 $\pm$ 0.0001	0.3278	0.8746 $\pm$ 0.0005	-0.2860
0.68395	0.015174	0.3135 $\pm$ 0.0001	0.3139	0.8799 $\pm$ 0.0005	-0.2846
0.66534	0.014695	0.3036 $\pm$ 0.0001	0.3041	0.8838 $\pm$ 0.0005	-0.2883
0.60474	0.013171	0.2723 $\pm$ 0.0001	0.2727	0.8958 $\pm$ 0.0005	-0.2712
0.58643	0.012719	0.2630 $\pm$ 0.0001	0.2634	0.8994 $\pm$ 0.0005	-0.2738
0.56333	0.012156	0.2514 $\pm$ 0.0001	0.2517	0.9038 $\pm$ 0.0005	-0.2661
0.53526	0.011479	0.2374 $\pm$ 0.0001	0.2378	0.9093 $\pm$ 0.0005	-0.2690
0.50864	0.010845	0.2244 $\pm$ 0.0001	0.2247	0.9143 $\pm$ 0.0005	-0.2540
0.48299	0.010241	0.2119 $\pm$ 0.0001	0.2123	0.9192 $\pm$ 0.0005	-0.2758
0.45458	0.009584	0.1983 $\pm$ 0.0001	0.1986	0.9242 $\pm$ 0.0006	-0.2369
0.43050	0.009031	0.1869 $\pm$ 0.0001	0.1872	0.9288 $\pm$ 0.0006	-0.2460
0.40568	0.008467	0.1753 $\pm$ 0.0001	0.1756	0.9333 $\pm$ 0.0006	-0.2455
0.38313	0.007962	0.1648 $\pm$ 0.0001	0.1651	0.9372 $\pm$ 0.0006	-0.2290
0.35822	0.007406	0.1534 $\pm$ 0.0001	0.1536	0.9419 $\pm$ 0.0006	-0.2465
0.33835	0.006968	0.1443 $\pm$ 0.0001	0.1446	0.9453 $\pm$ 0.0006	-0.2341
0.30730	0.006292	0.1303 $\pm$ 0.0001	0.1305	0.9507 $\pm$ 0.0006	-0.2196
0.29693	0.006069	0.1257 $\pm$ 0.0001	0.1259	0.9523 $\pm$ 0.0006	-0.1980
0.26690	0.005425	0.1124 $\pm$ 0.0001	0.1125	0.9574 $\pm$ 0.0006	-0.1792
0.23496	0.004747	0.0984 $\pm$ 0.0001	0.0985	0.9630 $\pm$ 0.0006	-0.1943
0.20590	0.004138	0.0858 $\pm$ 0.0001	0.0859	0.9678 $\pm$ 0.0007	-0.1729
0.17110	0.003417	0.0708 $\pm$ 0.0001	0.0709	0.9738 $\pm$ 0.0007	-0.1810
0.15536	0.003095	0.0641 $\pm$ 0.0001	0.0642	0.9762 $\pm$ 0.0007	-0.1598
0.13146	0.002609	0.0541 $\pm$ 0.0001	0.0541	0.9797 $\pm$ 0.0007	-0.1158

Table 2 (continued)

$p$ MPa ( $\pm 0.01\%$ )	$\varepsilon - 1$ ( $\pm 6 \times 10^{-7}$ )	$\rho_m$ mol dm $^{-3}$	$\rho_{calc}$ mol dm $^{-3}$	$Z_m$	$\Delta Z$ %
(d) $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , EOS of Younglove and Ely (1987)					
0.21545	0.005822	$0.0929 \pm 0.0004$	0.0931	$0.9354 \pm 0.0045$	-0.2459
0.21360	0.005764	$0.0919 \pm 0.0004$	0.0922	$0.9368 \pm 0.0045$	-0.3278
0.21163	0.005701	$0.0909 \pm 0.0004$	0.0913	$0.9384 \pm 0.0045$	-0.4275
0.21038	0.005662	$0.0903 \pm 0.0004$	0.0907	$0.9393 \pm 0.0045$	-0.4693
0.20683	0.005556	$0.0886 \pm 0.0004$	0.0891	$0.9410 \pm 0.0045$	-0.5343
0.20380	0.005466	$0.0872 \pm 0.0004$	0.0877	$0.9424 \pm 0.0045$	-0.5762
0.19978	0.005348	$0.0853 \pm 0.0003$	0.0858	$0.9442 \pm 0.0045$	-0.6206
0.19661	0.005254	$0.0838 \pm 0.0003$	0.0844	$0.9458 \pm 0.0046$	-0.6799
0.19000	0.005063	$0.0808 \pm 0.0003$	0.0813	$0.9485 \pm 0.0046$	-0.7331
0.17804	0.004719	$0.0753 \pm 0.0003$	0.0759	$0.9533 \pm 0.0046$	-0.8336
0.17373	0.004598	$0.0733 \pm 0.0003$	0.0740	$0.9548 \pm 0.0047$	-0.8357
0.17055	0.004508	$0.0719 \pm 0.0003$	0.0725	$0.9560 \pm 0.0047$	-0.8598
0.16694	0.004405	$0.0703 \pm 0.0003$	0.0709	$0.9575 \pm 0.0047$	-0.8915
0.16398	0.004322	$0.0689 \pm 0.0003$	0.0696	$0.9587 \pm 0.0047$	-0.9174
0.15145	0.003972	$0.0634 \pm 0.0003$	0.0640	$0.9632 \pm 0.0048$	-0.9703
0.14885	0.003902	$0.0622 \pm 0.0003$	0.0628	$0.9638 \pm 0.0048$	-0.9448
0.14549	0.003809	$0.0608 \pm 0.0002$	0.0613	$0.9651 \pm 0.0048$	-0.9591
0.14288	0.003737	$0.0596 \pm 0.0002$	0.0602	$0.9660 \pm 0.0048$	-0.9696
0.13699	0.003575	$0.0570 \pm 0.0002$	0.0576	$0.9679 \pm 0.0048$	-0.9756
0.13300	0.003467	$0.0553 \pm 0.0002$	0.0558	$0.9689 \pm 0.0049$	-0.9455
0.13032	0.003394	$0.0541 \pm 0.0002$	0.0547	$0.9700 \pm 0.0049$	-0.9716
0.12750	0.003317	$0.0529 \pm 0.0002$	0.0534	$0.9709 \pm 0.0049$	-0.9746
0.12316	0.003198	$0.0510 \pm 0.0002$	0.0515	$0.9726 \pm 0.0049$	-1.0071
0.12185	0.003164	$0.0505 \pm 0.0002$	0.0510	$0.9727 \pm 0.0049$	-0.9738
0.11973	0.003107	$0.0496 \pm 0.0002$	0.0501	$0.9734 \pm 0.0049$	-0.9812
0.11420	0.002957	$0.0472 \pm 0.0002$	0.0477	$0.9753 \pm 0.0050$	-0.9951
0.11187	0.002895	$0.0462 \pm 0.0002$	0.0466	$0.9759 \pm 0.0050$	-0.9838
0.10748	0.002778	$0.0443 \pm 0.0002$	0.0447	$0.9772 \pm 0.0050$	-0.9685

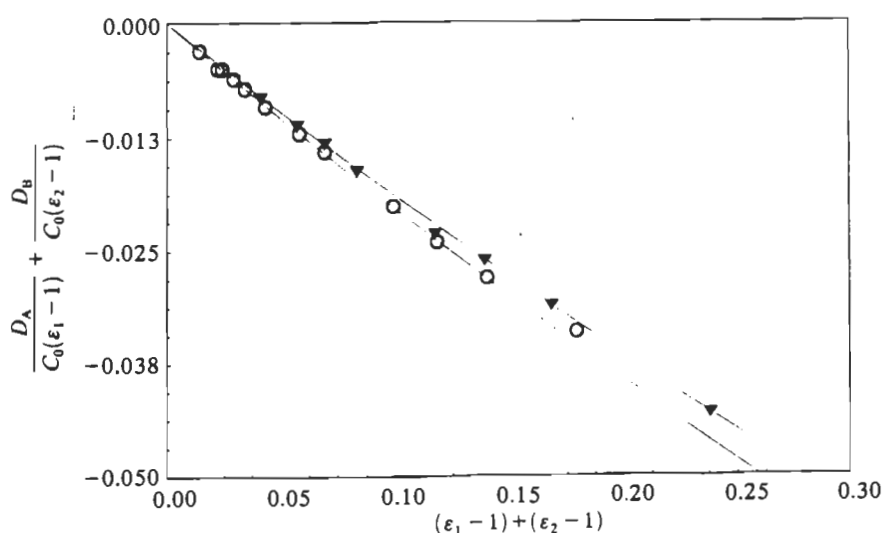
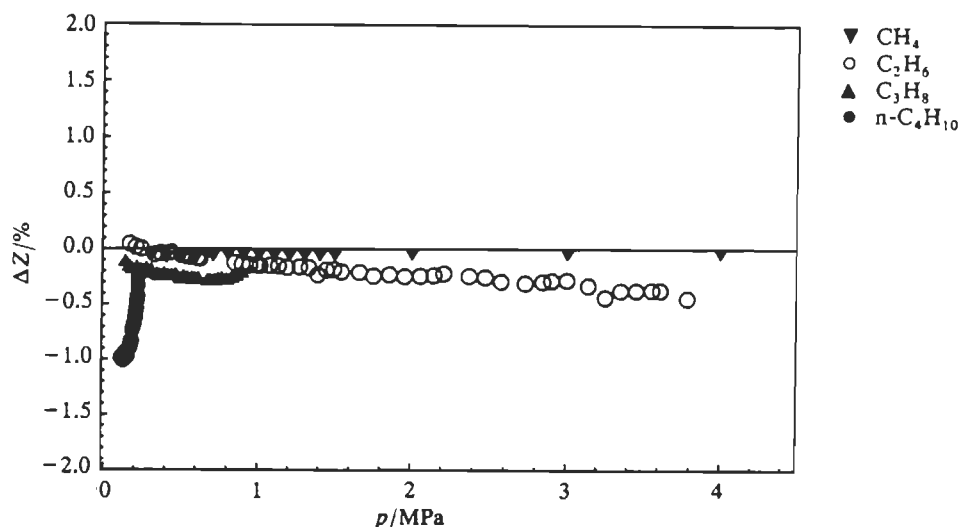


Figure 3. Curves of equation (9) according to the expansion technique for the determination of the second ( $b_e$ ) and third ( $c_e$ ) dielectric virial coefficient of  $\text{CH}_4$  ( $\blacktriangledown$ ), and  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $\circ$ ) at 298.15 K.

Values of  $b$  and  $c$  for  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  are compared with literature values in table 3. For  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , the low pressure measurements permitted only the determination of the values of  $b$  which are compared with the literature values in table 4.



**Figure 4.** Pressure dependence of the deviations  $\Delta Z$  between measured values,  $Z_m$ , of the compression factor and those calculated,  $Z_{\text{calc}}$ , according to the equation of state (EOS) of Setzmann and Wagner (1991) for  $\text{CH}_4$ , to the EOS of Friend et al (1991) for  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and to the EOS of Younglove and Ely (1987) for  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  at 298.15 K. Note  $\Delta Z/\% = 100 (Z_{\text{calc}} - Z_m)/Z_{\text{calc}}$ .

**Table 3.** Comparative values of the second,  $b$ , and third,  $c$ , virial coefficients of (a)  $\text{CH}_4$ , (b)  $\text{C}_2\text{H}_6$  at 298.15 K.

	$b/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$c/\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2}$
(a) $\text{CH}_4$		
This work	$-42.23 \pm 0.28$	$2341 \pm 73$
Kleinrahm et al (1988)	$-42.88 \pm 0.15$	$2435 \pm 50$
Douslin et al (1964)	$-42.82 \pm 0.2$	$2370 \pm 100$
Dymond and Smith (1980)	$-42.8 \pm 1$	
Roe (1972)	$-42.50 \pm 0.2$	$2418 \pm 125$
(b) $\text{C}_2\text{H}_6$		
This work	$-184.2 \pm 1.7$	$11840 \pm 280$
Douslin et al (1964)	$-185.8$	$10600$
Michels et al (1954)	$-184.6$	$9852$
Dymond and Smith (1980)	$-185 \pm 2$	
Pope et al (1973)	$-185.9 \pm 0.6$	$10089 \pm 560$

**Table 4.** Comparative values of the second virial coefficient of  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  at 298.15 K.

	$\text{C}_3\text{H}_8$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
This work	$-378 \pm 18$	$-719 \pm 50^a$
Dymond and Smith (1980)	$-387 \pm 20$	$-734 \pm 20$
McGlashan and Potter (1962)	$-392 \pm 5$	$-711 \pm 20$
Strein et al (1971)	$-390 \pm 4$	
Tripp and Dunlap (1962)		$-733 \pm 30$

<sup>a</sup> Value obtained with the calculated values of the density.



## 5 Discussion

The deviations in  $Z$  ( $\Delta Z$ ) reported for  $\text{CH}_4$  are less than 0.06% compared to the EOS by Setzmann and Wagner (1991). We have obtained our values of the compression factor by taking account of  $a_e$ ,  $b_e$ , and  $c_e$ . The deviations are of the order of the uncertainty of the EOS of Setzmann and Wagner (1991). For  $\text{C}_2\text{H}_6$ , we also obtained  $Z_m$  with  $a_e$ ,  $b_e$ , and  $c_e$ . The deviations  $\Delta Z$  vary between 0.0002% in the low-pressure region to 0.44% in the high-pressure (3.7 MPa) region. Values of  $Z$  are calculated according to the EOS of Friend et al (1991). The deviations are quite low if one considers the experimental uncertainties for  $\epsilon$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $a_e$ ,  $b_e$ , and  $c_e$ . Because of the low pressures for  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , uncertainties in the values of  $b_e$  and  $c_e$  were much too high and as such, we used only the value of  $a_e$  to calculate the values of  $Z_m$ . The deviations between our values ( $Z_m$ ) and the calculated values ( $Z_{\text{calc}}$ ) according to the EOS by Younglove and Ely (1987) are of the order of 0.25% for  $\text{C}_3\text{H}_8$ . These deviations are quite low and confirm that only  $a_e$  is necessary to obtain precise values of  $Z$  in the low-pressure region at 298.15 K. For  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  deviations in  $Z$  are between 0.25% around 0.215 MPa and 1% around 0.11 MPa. The 1% difference obtained at 0.1 MPa for  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  is due, in part, to the uncertainty of our pressure transducer in this region, where the accuracy is of the order of 0.1%.

For  $\text{CH}_4$ , our experimental values of  $b$  and  $c$  (see table 3a) agree, within the limits of the experimental accuracy, with the calculated values of Kleinrahm et al (1988), with the experimental values of Douslin et al (1964) and Roe (1972), and with the values recommended by Dymond and Smith (1980).

For  $\text{C}_2\text{H}_6$ , our experimental values of  $b$  and  $c$  agree with the values of Michels et al (1954), Douslin et al (1964), Pope et al (1973), and Dymond and Smith (1980).

For  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , it is only possible to obtain  $b$  owing to the low-pressure measurements. For both gases, our values agree, within the limits of experimental accuracy, with the values of McGlashan and Potter (1962), Tripp and Dunlap (1962), Strein et al (1971), and Dymond and Smith (1980).

## 6 Conclusion

Because the measurements of the dielectric constant are relatively simple, the accuracy that we have achieved in these measurements makes the dielectric technique particularly interesting for the measurement of the compression factor of gases.

## References

- Achtermann H J, Magnus G, Bose T K, 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 5669–5684
- Bose T K, St-Arnaud J M, Achtermann H J, Scharf R, 1986 *Rev. Sci. Instrum.* **57** 26–32
- Buckingham A D, Cole R H, Sutter H, 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 5960–5964
- Cohen E R, Taylor B N, 1986 "The 1986 adjustment of the fundamental physical constants"; a report of the CODATA Task Group on Fundamental Constants, CODATA Secretariat, 51 Boulevard de Montmorency, 75016 Paris, France
- Douslin D R, Harrison R H, Moore R T, McCullough J P, 1964 *J. Chem. Eng. Data* **9** 358–363
- Dymond J H, Smith E B, 1980 *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures* (Oxford: Clarendon)
- Friend D G, Ingham H, Ely J F, 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** 275–347
- Huot J, Bose T K, 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 2683–2687
- Kleinrahm R, Duschek W, Wagner W, Jaeschke M, 1988 *J. Chem. Thermodyn.* **20** 621–631
- Kirouac S, Bose T K, 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1580–1582
- McGlashan M L, Potter D J B, 1962 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **267** 478–500
- Michels A, van Straaten W, Dawson J, 1954 *Physica* **20** 17–23
- Pope G A, Chappellear P S, Kobayashi R, 1973 *Chem. Phys.* **59** 423–434
- Roe D R, 1972 *Thermodynamic Properties of Gases and Gas Mixtures at Low Temperatures and High Pressures* PhD thesis, Imperial College, University of London
- Setzmann U, Wagner W, 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** 1061–1155
- St-Arnaud J M, Bose T K, Okambawa R, Ingrain D, 1992 *Int. J. Thermophys.* **13** 685–697
- St-Arnaud J M, Bose T K, Okambawa R, Ingrain D, 1993 *Fluid Phase Equilib.* **88** 137–149

- 
- Strein K, Lichtenhaler R N, Schram B, Schäfer K L, 1971 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** 1308–1313  
Tripp T B, Dunlap R D, 1962 *J. Phys. Chem.* **66** 635–639  
Younglove B A, Ely J F, 1987 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** 577–798

# Dielectric and pressure virial coefficients of imperfect gases: CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixtures

A. Hourri, J. M. St-Arnaud, and T. K. Bose

Physics Department Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A5H7 Canada

(Received 25 September 1996; accepted 24 October 1996)

Dielectric and pressure virial coefficients of five mixtures of CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> have been determined at 322.85 K. The quadrupole moment of CO<sub>2</sub> calculated from the dielectric second virial coefficient of the CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixture is  $(4.48 \pm 0.30) \times 10^{-26}$  esu cm<sup>2</sup>. This value is in excellent agreement with the most recent value determined by the direct method of induced birefringence by Battaglia *et al.* The hexadecapole moment of SF<sub>6</sub> calculated from the second dielectric virial coefficient of the pure gas is  $(10.75 \pm 0.75) \times 10^{-42}$  esu cm<sup>4</sup>. © 1997 American Institute of Physics.

[S0021-9606(97)51105-6]

## INTRODUCTION

In this paper, we report measurements of the dielectric and pressure virial coefficients of five mixtures of CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>. This work is part of the systematic study carried out in our laboratory for the precise determination of higher multipole moments of molecules.<sup>1-8</sup> The quadrupole moment of CO<sub>2</sub> is computed from the orientation dependent part of the mixed second dielectric virial coefficient of unlike molecules. The SF<sub>6</sub> molecule has no multipolar moment below the hexadecapolar term and, because of its pseudosphericality, the correction terms due to the molecular shape factor and the anisotropy of the polarizability are negligible. The use of SF<sub>6</sub> as the solvent gas in a binary mixture containing a quadrupolar component has been suggested earlier by Johnson and Cole.<sup>9</sup> The advantage of the procedure is that the mixed second dielectric virial coefficient of unlike molecules is several times larger than that of the rare gas-CO<sub>2</sub> mixtures and is free from quadrupole coupling energy. The correction due to quadrupole-quadrupole energy was first carried out by Bose and Cole<sup>10</sup> who found remarkable agreement between the quadrupole moment deduced from the CO<sub>2</sub> pair, including the quadrupole-quadrupole interaction energy, and that determined from the CO<sub>2</sub>-Ar pair, where the quadrupole-quadrupole interaction does not appear. Of the various evaluations of the quadrupole moment,  $\Theta$ , for CO<sub>2</sub>, the only direct determination not involving analysis of intermolecular forces is by Buckingham and Disch<sup>11</sup> and more recently by Battaglia *et al.*<sup>12</sup> using induced birefringence experiments. Ho *et al.*<sup>13</sup> have carried out precise spectroscopic measurements for the determination of the quadrupole moment of CO<sub>2</sub>. They used pressure induced absorption in the far infrared spectrum from 233 to 333 K and over the frequency range 7-250 cm<sup>-1</sup>, and their value of  $\Theta$  of CO<sub>2</sub> agrees well with that obtained by Bose and Cole<sup>10</sup> and Buckingham and Disch.<sup>11</sup>

In this work, we also computed the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub> from the second dielectric virial coefficient of pure gas. Among the early measurements of the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub> from the second dielectric virial coefficient, the ones made by Nelson and Cole<sup>14</sup> at a single tem-

perature led them to use the theoretical value for the induced part of the second dielectric virial coefficient to determine the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub>. Rosenberg and Birnbaum<sup>15</sup> also determined the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub> from measurements of the absorption spectrum in the far infrared. The hexadecapole moment derived by Nelson and Cole is orders of magnitude higher than that found by Rosenberg and Birnbaum. Sutter<sup>16</sup> has tried to explain this discrepancy by suggesting that perhaps the induced part of the second dielectric virial coefficient is much higher than the theoretical value used by Nelson and Cole. Hosticka and Bose<sup>4</sup> undertook the measurements of the second dielectric virial coefficient at several temperatures in order to determine the induced contribution experimentally. The hexadecapole moment determined by Hosticka and Bose is ten times higher than that found by Rosenberg and Birnbaum. Recently, Joslin *et al.*<sup>17</sup> studied the collision induced absorption spectrum in the far infrared of gaseous SF<sub>6</sub>. Their theoretical analysis based on the spectral moments led them to put an upper limit on the hexadecapole moment value of SF<sub>6</sub>.

## THEORETICAL BACKGROUND

The quantities of theoretical interest are the parameters in the expansion of the Clausius-Mossotti function  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)\rho$  for the static dielectric constant  $\epsilon$  in powers of molar density  $\rho$ :

$$\frac{CM}{\rho} = \left[ \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right] \frac{1}{\rho} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon}\rho + C_{\epsilon}\rho^2 + \dots, \quad (1)$$

where  $CM = (\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ , and  $A_{\epsilon}$ ,  $B_{\epsilon}$ , and  $C_{\epsilon}$  are, respectively, the first, second, and third dielectric virial coefficients, representing contributions from individual molecules, pairs, and triplets.

For binary mixture of gases 1 and 2 with  $X$  as the mole fraction of 2, the first and second dielectric virial coefficients are given, respectively, by

$$A_{\epsilon} = A_{\epsilon_1}(1-X) + A_{\epsilon_2}X \quad (2)$$

and



$$B_{\epsilon} = (1-X)^2 B_{\epsilon 11} + X(1-X)(B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21}) + X^2 B_{\epsilon 22}. \quad (3)$$

For a mixture of CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>, having no dipole moment, the first dielectric virial coefficient is given by

$$A_{\epsilon} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha, \quad (4)$$

where  $N_A$  is Avogadro's number and  $\alpha$  is the molecular polarizability.

The second dielectric virial coefficient which measures the interaction effect between pairs is given by Buckingham and Pople's<sup>18</sup> statistical treatment as

$$B_{\epsilon} = \frac{4\pi N_A^2}{3\Omega} \int d\tau \left[ \left( (\partial/\partial E_0)(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2) \cdot \mathbf{e} - \alpha_1 - \alpha_2 \right) + \frac{1}{3kT} (\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2)^2 \right] \times \exp(-U_{12}/kT), \quad (5)$$

where  $\mathbf{m}_1$  and  $\mathbf{m}_2$  are the induced moments of the two molecules of the pair,  $U_{12}$  is their potential energy of interaction,  $\mathbf{e}$  represents the unit vector in the direction of the external field  $E_0$ , and the integral is over all relative configurations of the pair in a spherical volume  $V$  with  $\int d\tau = \Omega V$ ,  $\Omega$  being the integral over orientation coordinates. As written, the expression is for unlike molecules, a factor  $\frac{1}{2}$  being necessary in both terms for like molecules.

The first dielectric virial coefficient,  $A_{\epsilon}$ , and the second pressure virial coefficient,  $B_p$ , are obtained by making an absolute measurement of the dielectric constant as a function of pressure,  $P$ . The equation of state

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + B_p \rho + C_p \rho^2 + \dots \quad (6)$$

is associated with Eq. (1) and leads to

$$CM \frac{RT}{P} = A_{\epsilon} + \left( \frac{B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p}{A_{\epsilon}} \right) CM + \left( \frac{A_{\epsilon} C_{\epsilon} - B_{\epsilon}^2 + A_{\epsilon}^2 (B_p^2 - C_p)}{A_{\epsilon}^3} \right) CM^2 + \dots, \quad (7)$$

where  $B_p$  and  $C_p$  are, respectively, the second and third pressure virial coefficients. A least squares fit of  $CM RT/P$  as a function of  $CM$  gives  $A_{\epsilon}$  from the intercept of the curve. The coefficient  $B_p$  is given by Eq. (6) as the intercept from the least squares fit of  $\{(P/\rho RT) - 1\}/\rho$  as a function of the density  $\rho$ , which is determined using the dielectric constant method.<sup>19,20</sup> Since  $B_{\epsilon}$  is only a small fraction of the second term in Eq. (7), a very small error on  $(B_{\epsilon} - A_{\epsilon} B_p)/A_{\epsilon}$  will lead to a large error<sup>21</sup> on  $B_{\epsilon}$ .

In order to precisely determine the second and the third dielectric virial coefficients, we used a differential technique developed by Buckingham *et al.*<sup>22</sup> This method essentially consists in first measuring the sum of capacitances of two similar cells, one of which is filled with gas at density  $\rho$  and the other is evacuated. The gas is then allowed to fill both

cells, the density is nearly halved, and the sum of the capacitances is measured again. In this process, the linear term in density remains the same before and after the expansion but the quadratic and higher order terms change. Therefore, the second and third dielectric virial coefficients are determined by the change in total capacitance. Details of this expansion technique are given by Huot and Bose.<sup>8</sup> The working relation for the determination of  $B_{\epsilon}$  and  $C_{\epsilon}$  is

$$\begin{aligned} \frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)} &= - \left( \frac{B_{\epsilon} + A_{\epsilon}^2}{6A_{\epsilon}^2} \right) [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)] \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{4B_{\epsilon}^2 - 3A_{\epsilon} C_{\epsilon} + 2B_{\epsilon} A_{\epsilon}^2 + A_{\epsilon}^4}{36A_{\epsilon}^4} \right) \\ &\times [(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]^2 + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

where  $C_0$  is the mean geometric capacitance [ $C_0 = (C_A + C_B)/2$ ] under vacuum, and  $D_A$  is the change in measured capacitance when the gas with dielectric constant  $\epsilon_1$  and density  $\rho_1$  in cell A is expanded into the evacuated cell B. Similarly, if B contains a gas with dielectric constant  $\epsilon_2$ , such that  $\epsilon_1 \cong \epsilon_2$ , while A is evacuated, the change in total capacitance is  $D_B$ . Upon plotting the left hand side of Eq. (8) against  $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$ , one can determine  $B_{\epsilon}$  from the slope and  $C_{\epsilon}$  from the curvature.

## EXPERIMENT

Dielectric measurements were carried out at 1 kHz with a capacitance bridge (Andeen Hagerling, model 2500 A). The uncertainty on capacitance measurement is estimated to be  $5 \times 10^{-6}$  pF. The details of the cells are described elsewhere.<sup>23</sup> The measurement system (dielectric cells and valves) was immersed into a constant temperature bath. Temperature was controlled by a circulating fluid and was measured within  $\pm 10$  mK with a platinum resistance thermometer (Guildline model 9540) having a resolution of 1 mK. For the determination of  $A_{\epsilon}$  and  $B_p$ , the pressures were measured with a quartz pressure transducer (Paroscientific model 740) having a precision of 0.01% and calibrated against a pressure standard manufactured by Desgranges and Huot. The precision of the standard is 0.005%. Full details on the experimental setup have already been reported.<sup>19,20</sup>

In all the results reported here, a correction for the effect of pressure on the geometric capacitance  $C_G$  of the cells is included. The relation between  $C_G(P)$ , the geometric capacitance at pressure  $P$ , and  $C_G(0)$ , the vacuum geometric capacitance, is  $C_G(P) = C_G(0)(1 - \kappa P)$ , where  $\kappa$  is the compressibility and  $\kappa = 2 \times 10^{-8}$  MPa<sup>-1</sup> for stainless steel. The capacitor plates were gold plated in order to minimize gas adsorption. The gas mixtures were used as supplied by Air Liquide (Canada). The gases CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> used were ultra high purity grade with a guaranteed minimum purity of 99.9%. The exact composition of the binary systems studied was determined by weighing during the mixing process and verified by gas chromatography.

## RESULTS

Figure 1 shows representative curves of Eq. (7) for the determination of the first dielectric virial coefficient  $A_\epsilon$  for three of the five CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixtures studied. The values of  $B_\epsilon$  and  $C_\epsilon$  are determined from the slope and the curvature, respectively, by a least squares fit of the left hand side of Eq. (8) as a function of  $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$ . Representative points of the differential technique for three mixtures are plotted in Fig. 2. Derived values of  $A_\epsilon$ ,  $B_\epsilon$  and  $C_\epsilon$  are given in Table I.<sup>24,25</sup> The uncertainties indicated are three standard deviations from the best least squares fit.

The value of the CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> pair interaction coefficient ( $B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21}$ ) is obtained from Eq. (3) which can be written as

$$\frac{B_\epsilon - B_{\epsilon 11}(1 - X)^2}{X} = (B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21}) + [B_{\epsilon 22} - (B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21})]X. \quad (9)$$

In order to determine  $(B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21})$ , we need a precise value of  $B_{\epsilon 11}$  of SF<sub>6</sub>. We obtained  $B_{\epsilon 11}$  from our measurements by plotting the  $B_\epsilon$  mixture values as a function of the mole fraction  $X$  of CO<sub>2</sub> according to Eq. (3). Our value of  $B_{\epsilon 11} = 65.14 \pm 1.80$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>, obtained from the intercept, agrees well with the literature values.<sup>4,14</sup>

Using the above value of  $B_{\epsilon 11}$  for SF<sub>6</sub> and  $B_{\epsilon 22} = 50.7 \pm 0.9$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> for CO<sub>2</sub>,<sup>10</sup> we show in Fig. 3 a plot of the left hand side of Eq. (9) against  $X$ , the mole fraction of CO<sub>2</sub>. The intercept of the straight-line fit gives  $(B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21}) = 109.86 \pm 2.40$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>.

The second pressure virial coefficients derived from the low pressure mixture data are also listed in Table I. The values for the pure components are extrapolated from literature data. Our data for pressures up to 1.4 MPa are insufficient to determine statistically significant contributions from the third pressure virial coefficient  $C_p$ . As shown in Fig. 4, we obtain  $B_{p12} = -146.15 \pm 6.33$  cm<sup>3</sup>/mol from the intercept by plotting the left hand side of the equation  $(B_p - B_{p11}(1 - X)^2)/X = 2B_{p12} + (B_{p22} - 2B_{p12})X$  against the

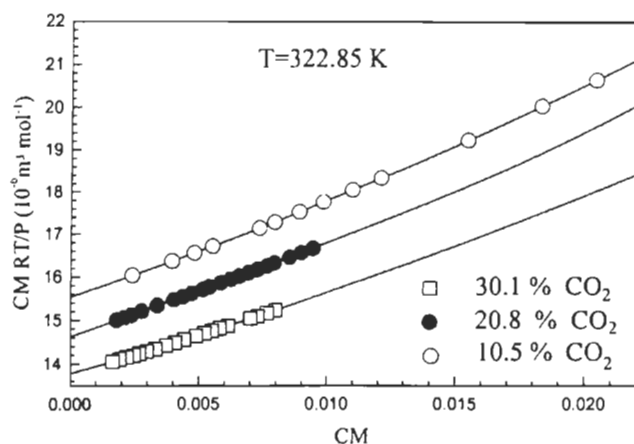


FIG. 1. Representative plots of  $CM RT/P$  vs  $CM$  for the determination of  $A_\epsilon$  according to Eq. (7) for three CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixtures. Points are experimental and the curves are the least squares fits.

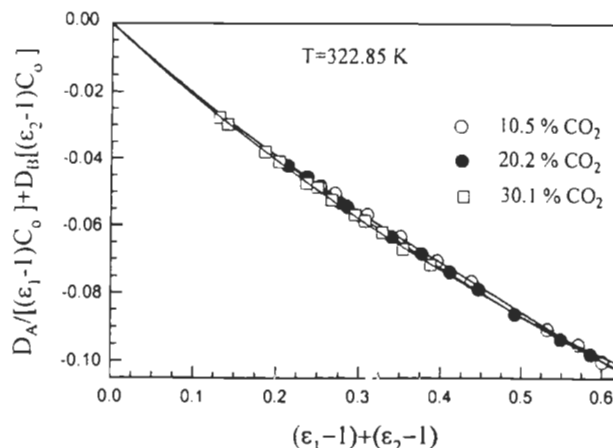


FIG. 2. Representative plots of  $\{D_A/[(\epsilon_1 - 1)C_0] + D_B/[(\epsilon_2 - 1)C_0]\}$  vs  $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$  for the determination of the second ( $B_\epsilon$ ) and the third ( $C_\epsilon$ ) dielectric virial coefficients according to Eq. (8).

mole fraction  $X$  of CO<sub>2</sub>. This value agrees well with the calculated value  $B_{p12} = -151.70$  cm<sup>3</sup>/mol obtained from the formalism of Kielich.<sup>26</sup>

## DISCUSSION

The second dielectric virial coefficient includes the contributions from (a)  $B_{OR}$  due to translational-rotational dipoles induced by molecular multipolar and overlap fields, (b)  $B_{IR}$  due to translational-rotational-vibrational dipoles induced by multipolar and overlap fields, and (c)  $B_R$  due to dipoles induced primarily by the electric field of light, namely

$$B_\epsilon = B_{OR} + B_{IR} + B_R. \quad (10)$$

We note that in dielectric practice, it is customary to combine  $B_{IR}$  and  $B_R$  into a single term  $B_{IND}$ , where  $B_R$  is the second refractivity virial coefficient, determined from the measurements of the refractive index at optical frequencies.

For SF<sub>6</sub>-SF<sub>6</sub> pair interaction, Kielich<sup>27</sup> computed the orientation part of the second dielectric virial coefficient such that  $B_{OR} = B_{OR}(\alpha, \phi) + B_{OR}(\phi, \phi)$ , where  $B_{OR}(\alpha, \phi)$  is the contribution arising from the dipole moment induced by the field of the hexadecapole and it is given by

$$B_{OR}(\alpha, \phi) = \frac{80}{21} \frac{(4\pi N \alpha_i)^2}{kT} \Phi_j^2 \langle R_{ij}^{-12} \rangle, \quad (11)$$

and  $B_{OR}(\phi, \phi)$  is the correction term to  $B_{OR}$  from the contribution of the hexadecapole-hexadecapole interaction energy to the total potential energy. This correction is given by

$$B_{OR}(\phi, \phi) = \frac{40960}{63} \frac{(\pi N \alpha_i)^2}{(kT)^2} \Phi_j^4 \langle R_{ij}^{-21} \rangle, \quad (12)$$

where  $\langle R_{ij}^{-n} \rangle = \int R_{ij}^{-n} \exp(-U_{ij}/kT) R_{ij}^2 dR_{ij}$ ,  $\phi$  is the hexadecapole moment value, and  $\alpha$  is the isotropic polarizability.

The value of  $B_{IR}$  is negligible for most gases<sup>28</sup> except SF<sub>6</sub>, which possesses a number of vibrational modes, which are infrared active in the presence of another molecule. Of the various induction mechanisms contributing to  $B_{IR}$ , the

TABLE I. Experimental values of the first three dielectric virial coefficients and the second pressure virial coefficients for CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixtures from this work at 322.85 K. The pure components values are from the literature.

Molar fraction of CO <sub>2</sub>	$A_\epsilon$	$B_\epsilon$ (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$C_\epsilon$ (cm <sup>9</sup> /mol <sup>3</sup> )	$B_p$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	16.543±0.017 <sup>a</sup>	...	...	-229.12 <sup>b</sup>
0.105	15.544±0.010	63.16±1.50	-5999±1386	-205.22±0.24
0.208	14.679±0.015	61.04±1.20	-4638±324	-198.13±1.80
0.301	13.776±0.015	59.60±0.81	-3776±153	-179.87±2.50
0.798	9.204±0.006	55.86±0.42	-3146±66	-115.25±0.42
0.902	8.259±0.006	53.53±0.50	-2195±63	-108.85±0.12
1	7.350±0.006 <sup>c</sup>	50.7±0.9 <sup>c</sup>	-2515±235 <sup>c</sup>	-102.37 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Reference 4.<sup>b</sup>Extrapolated from data of Ref. 25.<sup>c</sup>Reference 10.<sup>d</sup>Extrapolated from data of Ref. 24.

most important is due to the vibrating dipole associated with the allowed infrared transitions of polyatomic molecules. In this case, Birnbaum and Bose<sup>29</sup> have shown that

$$B_{IR} = 2(A_\epsilon - A_R)N_A\alpha^2\sigma^{-3}I_6(x), \quad (13)$$

where  $A_\epsilon$  and  $A_R$  are, respectively, the first dielectric virial coefficient and the first refractivity virial coefficient,  $\alpha$  is the isotropic polarizability,  $\sigma$  is the molecular diameter, and  $I_6 = \int_0^\infty x^{-6} \exp[-V(x)/kT] 4\pi x^2 dx$ ; here  $x = r/\sigma$ ,  $r$  is the intermolecular distance, and  $V(x)$  is the interaction potential. They calculated the value  $B_{IR} = 24.2$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> by using the McCoubrey and Singh<sup>30</sup> generalized (7-28) Lennard-Jones potential, where the parameters are  $\sigma = 0.468$  nm and  $(\epsilon/k) = 439$  K. Therefore, using this value of  $B_{IR}$ , our value of  $B_\epsilon = (65.14 \pm 1.80)$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> and the literature<sup>28</sup> value  $B_R = (22.7 \pm 0.5)$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>, Eq. (10) gives the value  $B_{OR} = (18.24 \pm 2.20)$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>. The hexadecapole moment of SF<sub>6</sub> is evaluated from the  $B_{OR}$  value by using Eqs. (11) and (12). In calculating  $\phi$ , the (7-28) Lennard-Jones potential parameters defined above and the value for the polarizability<sup>4</sup>  $\alpha = 6.558 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> were used. We obtain the hexadecapole moment value  $\phi = (10.75 \pm 0.75) \times 10^{-42}$  esu cm<sup>4</sup>. As there is no direct method for the determination

of hexadecapole moments, nor there is any quantum mechanical estimates in the literature, it is very difficult to assess an exact value of  $\phi$ . A point charge model calculation by Gray<sup>31</sup> yielded a value of  $|\phi| = 13 \times 10^{-42}$  esu cm<sup>4</sup>. Joslin, *et al.*<sup>17</sup> recently studied the absorption spectrum of gaseous SF<sub>6</sub> in the spectral region from 20 to 140 cm<sup>-1</sup> at 339 K. Their theoretical analysis, based on the spectral moments about the different mechanisms underlying the induced spectrum, led them to put an upper limit of  $7 \times 10^{-42}$  esu cm<sup>4</sup> on the hexadecapole moment value. However, we do not consider there is discrepancy between their estimates of the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub> and our results since the procedure depends critically on the potential parameters. They used two intermolecular isotropic potential functions in their approach, i.e., a (40-7) and a Morse-Morse-Spline van der Waals, suggested by Aziz and Taylor.<sup>32</sup> Our results on the hexadecapolar SF<sub>6</sub> have markedly improved the situation in dielectric study of gaseous SF<sub>6</sub> since the first attempt by Nelson and Cole.<sup>14</sup>

For a mixture of multipolar molecules such as CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>,  $B_{OR} = (B_{OR})_{12} + (B_{OR})_{21}$ , and  $(B_{OR})_{12}$  is the orientational contribution from the induced moment by the electric field of the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub>, and  $(B_{OR})_{21}$  is the one arising

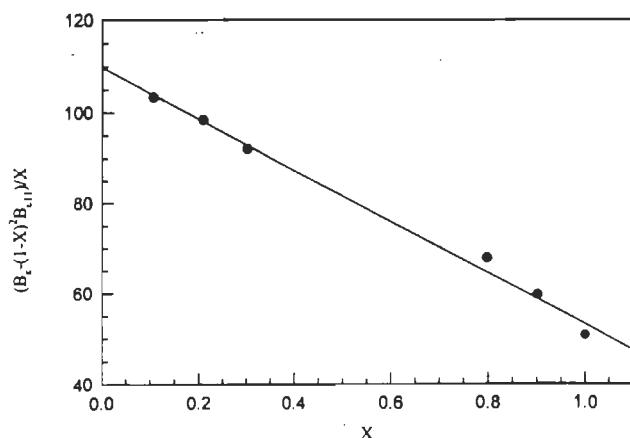


FIG. 3. Plot of  $[B_\epsilon - B_{\epsilon 1}(1-X)^2]/X$  vs the molar fraction ( $X$ ) of CO<sub>2</sub> for the determination of the pair interaction parameter ( $B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21}$ ) according to Eq. (9).

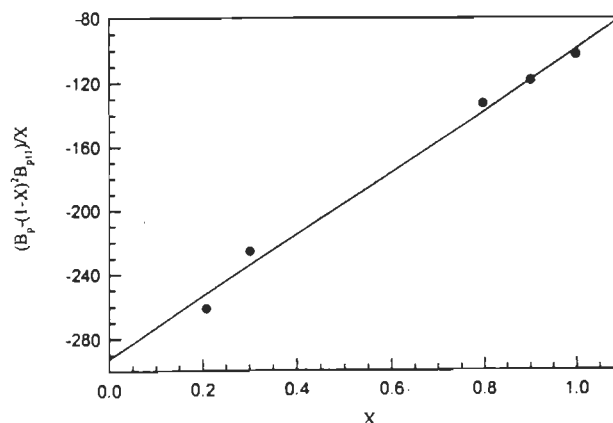


FIG. 4. Plot of  $[B_p - B_{p 1}(1-X)^2]/X$  vs the molar fraction ( $X$ ) of CO<sub>2</sub> for the determination of the pair interaction parameter ( $B_{p 12}$ ).

from the induced moment by the electric field of the quadrupole moment of CO<sub>2</sub>. The expression for  $(B_{OR})_{12}$  is similar to Eq. (11), where for unlike molecules the subscript  $i$  stands for the CO<sub>2</sub> molecule. The expression for  $(B_{OR})_{21}$ , which has been the basis for most treatments of quadrupole-induced effects, was calculated by Buckingham and Pople<sup>33</sup> and is given by

$$(B_{OR})_{21} = \frac{(4\pi N \alpha_j)^2 \Theta_i^2}{3kT} \langle R_{ij}^{-8} \rangle, \quad (14)$$

where  $\Theta_i$  is the quadrupole moment of the CO<sub>2</sub> molecule and  $\alpha_j$  is the polarizability of SF<sub>6</sub>.

The remaining question is the calculation of  $B_R$  and  $B_{IR}$  for CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> pair interaction, in order to separate  $B_{OR}$  from the experimental mixed dielectric virial coefficient of unlike molecules according to Eq. (10).

For a mixture of dissimilar molecules  $B_R = B_{R12} + B_{R21}$ , and since there are no effects from the orientation dependant interaction at optical frequencies, it is assumed that  $B_{R12} = B_{R21}$ . To our knowledge, there exists no experimental value of  $B_{R12}$  for the mixture CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>; we derived the value  $B_{R12} = 6.57 \pm 0.42$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> by taking the geometric mean of the pure component values<sup>28</sup>  $B_{R11} = 22.7 \pm 0.5$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> for pure SF<sub>6</sub> and  $B_{R22} = 1.9 \pm 0.2$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> for pure CO<sub>2</sub>. This way of determining  $B_{R12}$  has been confirmed for the mixture CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> by Achtermann *et al.*<sup>34</sup>

For the calculation of  $B_{IR} = B_{IR12} + B_{IR21}$  for the mixture, the quantity  $(A_e - A_R)$  in Eq. (13) is due to the molecule that undergoes infrared vibrational transitions, therefore  $B_{IRij}$  is proportional to  $(A_{ei} - A_{Ri}) \alpha_j$ . For the CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixture, we obtain  $B_{IR} = 6.49$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>, where the first dielectric virial coefficients used for the pure components are listed in Table I, the first refractivity virial coefficients are<sup>28</sup>  $A_R = 6.644 \pm 0.002$  cm<sup>3</sup>/mol for pure CO<sub>2</sub> and  $A_R = 11.323 \pm 0.002$  cm<sup>3</sup>/mol for pure SF<sub>6</sub>. Although the (7-28) potential parameters describe better quasispherical molecules such as SF<sub>6</sub>, we were, however, obliged to use pure components viscosity derived (6-12) Lennard-Jones potential parameters for the mixture via the combining rules  $\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2}$  and  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ , to determine the mixed parameters for CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> interactions Table II lists the polarizabilities and the L-J potential parameters used in the present study.<sup>35,36</sup>

Subtracting  $(B_R + B_{IR})$  from  $(B_{\epsilon 12} + B_{\epsilon 21})$ , one obtains  $B_{OR} = (90.23 \pm 3.29)$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>. In order to separate  $(B_{OR})_{21}$  from  $B_{OR}$ , we calculate  $(B_{OR})_{12} = 1.48$  cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> according to Eq. (11) for unlike interactions by using our value of the hexadecapole moment of SF<sub>6</sub>  $\phi = 10.75 \times 10^{-42}$  esu cm<sup>4</sup>. But for a more complete analysis of the model, several corrections have to be taken into account. These corrections have been discussed in detail in an earlier work.<sup>10</sup> The first results from taking into account anisotropy of the polarizability in the second molecule of the pair when this molecule is CO<sub>2</sub>. Jansen<sup>37</sup> calculated the effect from the modified induced moment expression with the approximation of a radial pair potential and obtained a correction

$$(\Delta B_{OR})_{21}(\kappa) = \frac{4}{5} \kappa^2 (B_{OR})_{21}, \quad (15)$$

TABLE II. Polarizabilities and the (6-12) Lennard-Jones potential parameters for CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, and CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> interactions.

	CO <sub>2</sub> (i)	SF <sub>6</sub> (j)	CO <sub>2</sub> -SF <sub>6</sub>
$\alpha$ (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )	2.913 ± 0.002 <sup>a</sup>	6.558 ± 0.007 <sup>b</sup>	...
$\frac{\epsilon}{k}$ (K)	218.8 <sup>c</sup>	225.36 <sup>d</sup>	222.06 <sup>c</sup>
$\sigma_0$ (10 <sup>-8</sup> cm)	3.819 <sup>c</sup>	5.16 <sup>d</sup>	4.489 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Reference 10.

<sup>b</sup>Reference 4.

<sup>c</sup>Reference 35.

<sup>d</sup>Reference 36.

<sup>e</sup>Computed from pure component parameters using combining rules.

where  $(B_{OR})_{21}$  is given by Eq. (12) and the anisotropy coefficient  $\kappa = (\alpha_{||} - \alpha_{\perp})/(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})$ ,  $\alpha_{||}$  and  $\alpha_{\perp}$  being the polarizabilities parallel and perpendicular to the symmetry axis of the molecule. For CO<sub>2</sub>, Bridge and Buckingham<sup>38</sup> obtained  $\kappa = 0.266$ , giving  $(\Delta B_{OR})_{21}(\kappa) = 0.057 (B_{OR})_{21}$ .

A second correction results from taking into account the reaction field effect, i.e., a second moment induced in one molecule by the reaction field of the induced moment of another. This correction was first calculated by Bose and Cole<sup>10</sup> using the Lennard-Jones potential

$$(\Delta B_{OR})_{21}(\alpha_i \alpha_j) = \frac{16}{15} \left[ \frac{(2\pi N \alpha_j)^2}{kT} \right] \alpha_i \Theta_i^2 \langle R_{ij}^{-11} \rangle. \quad (16)$$

Two other corrections due to interaction energies are considered below. The first one results from the energy due to anisotropic attractive and repulsive forces and is given by<sup>10</sup>

$$(\Delta B_{OR})_{21}(anis) = -\frac{64}{105} \left[ \frac{4\pi N}{kT} \right]^2 \times \epsilon_0 D \alpha_j^2 \Theta_i^2 [\sigma_0^{12} \langle R_{ij}^{-20} \rangle - \sigma_0^6 \langle R_{ij}^{-14} \rangle]. \quad (17)$$

The parameter  $D$  represents the shape factor. For carbon dioxide, Spurling and Mason<sup>39</sup> give  $D = -0.1$ . The other correction is due to the quadrupole-induced dipole energy which is given by<sup>10</sup>

$$(\Delta B_{OR})_{21}(\alpha_j \Theta_i) = \frac{123}{105} \left[ \frac{4\pi N}{kT} \right]^2 \alpha_j^3 \Theta_i^4 \langle R_{ij}^{-16} \rangle. \quad (18)$$

The values for  $(B_{OR})_{12}$ ,  $(B_{OR})_{21}$ , and the corrections above were calculated using the polarizabilities and the viscosity derived Lennard-Jones parameters listed in Table II. Using the equation  $B_{OR} = (B_{OR})_{12} + (B_{OR})_{21} + (\Delta B_{OR})$ , where  $(\Delta B_{OR})$  includes all the corrections, and solving for the quadrupole moment of CO<sub>2</sub>, we find  $\Theta = (4.48 \pm 0.30) \times 10^{-26}$  esu cm<sup>2</sup>. The uncertainty in  $\Theta$  reflects only the error inherent to the experimental method and does not take into account the error resulting from uncertainties in the 6-12 Lennard-Jones potential parameters. In Table III, the magnitude of each of the terms in  $B_{OR}$  is presented. One can notice, however, that although each of the corrections is rather small, their total adds up to about 18% of the experimental  $B_{OR}$  value, decreasing the value of  $\Theta$  by about 10%.

TABLE III. Various terms contributing to the mixed orientational second dielectric virial coefficient of CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>.

	As a function of $\Theta$	$\Theta = 4.48 \times 10^{-26}$ (esu cm <sup>2</sup> )
$(B_{OR})_{21}$	$362.966 \times 10^{50} \Theta^2$	72.84
$(B_{OR})_{12}$	1.48	1.48
$(\Delta B_{OR}) (\alpha_j \Theta_i)$	$223.98 \times 10^{100} \Theta^4$	8.998
$(\Delta B_{OR}) (\alpha_i \alpha_j)$	$12.985 \times 10^{50} \Theta^2$	2.606
$(\Delta B_{OR}) (\kappa)$	$20.69 \times 10^{50} \Theta^2$	4.152
$(\Delta B_{OR})$ (anis)	$1.23 \times 10^{50} \Theta^2$	0.247

On the other hand, it is assumed that higher order multipole interaction in the analysis of pair interactions are insignificant.

In our treatment of the pairwise CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> interactions, various orientational energies were accounted for in addition to a central Lennard-Jones potential. An important point is that the pure components parameters  $\epsilon/k$  and  $\sigma$  for the latter are obtained from viscosity data on the assumption, supported by theoretical analysis by Mason and co-workers,<sup>40,41</sup> that the collision integrals determining viscosities are insensitive to orientation dependent forces. The value  $\Theta = (4.48 \pm 0.30) \times 10^{-26}$  esu cm<sup>2</sup> from this work is in good agreement with the literature values.<sup>10-13</sup> The agreement is, however, excellent with the latest experimental value  $\Theta = (4.49 \pm 0.15) \times 10^{-26}$  esu cm<sup>2</sup> determined by the direct method of induced birefringence by Battaglia *et al.*<sup>12</sup> It is thus fair to conclude that our understanding of the complex electrostatic interactions in gas mixtures is rather reasonable despite all the complexities.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank M. Bélanger, P. Brassard, and R. Thibault for valuable technical help, and J. Hamelin and S. Arezki for computational assistance. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

<sup>1</sup> T. K. Bose and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **54**, 3829 (1971).

<sup>2</sup> T. K. Bose, J. S. Sochansky, and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **57**, 3592 (1972).

<sup>3</sup> S. Kirouac and T. K. Bose, J. Chem. Phys. **59**, 3043 (1973).

<sup>4</sup> C. Hosticka and T. K. Bose, J. Chem. Phys. **60**, 1315 (1974).

<sup>5</sup> C. Hosticka, T. K. Bose, and J. S. Sochansky, J. Chem. Phys. **61**, 2575 (1974).

<sup>6</sup> R. Launier and T. K. Bose, Can. J. Phys. **59**, 639 (1981).

<sup>7</sup> T. K. Bose, K. Boudjarane, J. Huot, and J. M. St-Arnaud, J. Chem. Phys. **89**, 7435 (1988).

<sup>8</sup> J. Huot and T. K. Bose, J. Chem. Phys. **94**, 3849 (1991).

<sup>9</sup> D. R. Johnson and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **36**, 318 (1962).

<sup>10</sup> T. K. Bose and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **52**, 140 (1970).

<sup>11</sup> A. D. Buckingham and R. L. Dish, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **273**, 275 (1963).

<sup>12</sup> M. R. Battaglia, A. D. Buckingham, D. Neumark, R. K. Pierens, and J. H. Williams, Mol. Phys. **43**, 1015 (1981).

<sup>13</sup> W. Ho, G. Birnbaum, and A. Rosenberg, J. Chem. Phys. **71**, 4951 (1971).

<sup>14</sup> R. D. Nelson and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **54**, 4033 (1971).

<sup>15</sup> A. Rosenberg and G. Birnbaum, J. Chem. Phys. **52**, 683 (1970).

<sup>16</sup> H. Sutter, in *Dielectric and Related Molecular Processes*, Specialist periodical reports (The Chemical Society Burlington House, London, 1972), Vol. 1.

<sup>17</sup> C. G. Joslin, C. G. Gray, I. R. Dagg, A. Anderson, T. F. Gmach, and W. Smith, Can. J. Phys. **69**, 671 (1991).

<sup>18</sup> A. D. Buckingham and J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **51**, 1029 (1955).

<sup>19</sup> P. Malbrunot, J. Vermeesse, D. Vidal, T. K. Bose, A. Hourri, and J. M. St-Arnaud, Fluid Phase Equilib. **96**, 173 (1994).

<sup>20</sup> J. M. St-Arnaud, A. Hourri, R. Okambawa, and M. Béanger, Rev. Sci. Instrum. **66**, 5311 (1995).

<sup>21</sup> T. K. Bose, in *Phenomena Induced by Intermolecular Interaction*, edited by G. Birnbaum (Plenum, New York, 1985).

<sup>22</sup> A. D. Buckingham, R. H. Cole, and H. Sutter, J. Chem. Phys. **52**, 5960 (1970).

<sup>23</sup> J. Huot and T. K. Bose, J. Chem. Phys. **95**, 2683 (1991).

<sup>24</sup> R. Gilgen, R. Kleinrahm, and W. Wagner, J. Chem. Thermo. **24**, 953 (1992).

<sup>25</sup> W. Duschek, R. Kleinrahm, and W. Wagner, J. Chem. Thermo. **22**, 827 (1990).

<sup>26</sup> S. Kielich, Physica **31**, 444 (1965).

<sup>27</sup> S. Kielich, Acta Phys. Pol. **28**, 95 (1965).

<sup>28</sup> H. J. Achtermann, G. Magnus, and T. K. Bose, J. Chem. Phys. **94**, 5669 (1991).

<sup>29</sup> G. Birnbaum and T. K. Bose, J. Chem. Phys. **71**, 17 (1971).

<sup>30</sup> J. C. McCoubrey and N. M. Singh, Trans. Faraday Soc. **52**, 683 (1959).

<sup>31</sup> C. G. Gray, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 1661 (1971).

<sup>32</sup> R. A. Aziz, M. J. Salman, W. L. Taylor, and J. J. Hurly, J. Chem. Phys. **94**, 1034 (1991).

<sup>33</sup> A. D. Buckingham and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **27**, 820 (1957).

<sup>34</sup> H. J. Achtermann, T. K. Bose, M. Jaeschke, and J. M. St-Arnaud, Inter. J. Thermophys. **7**, 357 (1986).

<sup>35</sup> L. Monchick and E. A. Mason, J. Chem. Phys. **35**, 1676 (1961).

<sup>36</sup> J. Kestin and S. T. Ro, Ber. Bunsenges Phys. Chem. **78**, 20 (1974).

<sup>37</sup> L. Jansen, Phys. Rev. **112**, 434 (1958).

<sup>38</sup> N. J. Bridge and A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **295**, 334 (1966).

<sup>39</sup> T. H. Spurling and E. A. Mason, J. Chem. Phys. **46**, 322 (1967).

<sup>40</sup> L. Monchick and E. A. Mason, J. Chem. Phys. **35**, 1676 (1961).

<sup>41</sup> F. G. Smith, R. J. Munn, and E. A. Mason, J. Chem. Phys. **46**, 317 (1967).



# Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant: Application to CO<sub>2</sub>-naphthalene

A. Hourri, J. M. St-Arnaud, and T. K. Bose

*Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Département de Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7 Canada*

(Received 21 January 1998; accepted for publication 8 April 1998)

A new method for the measurement of solid solubilities in supercritical fluids is described in detail. The method is based on the measurement of the dielectric constant of the saturated supercritical solution solvent-solute and that of the supercritical solvent as a function of pressure along different isotherms. Our method is simple, absolute, easy to use, and permits precise measurement of the solubility of solids in supercritical fluids. Solubilities of naphthalene in supercritical CO<sub>2</sub> in the pressure range 12–30 MPa are reported along the isotherms 313.15, 318.15, and 323.15 K.

© 1998 American Institute of Physics. [S0034-6748(98)01407-5]

## I. INTRODUCTION

The ability of a supercritical fluid to dissolve solids was first reported about 100 years ago by Hannay and Hogart,<sup>1</sup> who studied the solubility of inorganic salts in supercritical ethanol. Buckner<sup>2</sup> subsequently showed that the solubility of organic solutes in supercritical carbon dioxide was orders of magnitude higher than what is expected from vapor pressure consideration alone. Since then, there has been increased experimental work on solubility of organic solids in supercritical fluids. Most of this research activity has been reviewed recently.<sup>3,4</sup> Industrial supercritical extraction processes are now used on a large scale, e.g., for coffee decaffeination and hop extraction, and on a smaller scale, for the extraction of value-added components in the food industry such as flavor or fragrance and perfumes in the cosmetic industry.<sup>5,6</sup> The knowledge of the solubility of a substance in a supercritical fluid is essential for the feasibility study or the design efficiency of any supercritical fluid extraction process.

The choice of an adequate experimental method for the determination of the solubility of organic compounds in supercritical fluids is important from the point of view of speed, simplicity, and precision of the measurements. Essentially, one finds the use of three different methods in the literature: the gravimetric methods, the chromatographic methods, and the spectroscopic methods.

The gravimetric methods, the most widely used technique, basically involves the production of the saturated solution by passing the supercritical fluid at constant flow rate throughout an extraction cell packed with the solute. Then the saturated solution is expanded to atmospheric pressure across a heated metering valve. Therefore, the solute falls out of solution and it is collected in a cold trap. The amount of the solute collected in the trap for a given period of time is determined gravimetrically and the corresponding volume of the pure solvent is measured. Since the pioneering work of Eckert,<sup>7</sup> Paulaitis,<sup>8</sup> Reid,<sup>9</sup> and their co-workers, many improvements have taken place in the development of the flow apparatus for the gravimetric determinations of solubilities. The experimental error is quoted as 3%–5% for all solubili-

ties. But, the major drawback for this method is to ensure that the collected solute corresponds exactly to the total integrated volume of the flowing gas. The precipitation of the solute between the extraction cell and the inlet to the trap, which is not collected, can lead to significant error.<sup>10</sup>

Most chromatographic methods used are modifications of the gravimetric methods,<sup>3</sup> where the chromatograph is coupled to the flow type apparatus for supercritical solution sample analysis. This technique has many variants which are briefly described by Bruno<sup>4</sup> and Bartles *et al.*<sup>3</sup> The real advantage of this method is for studies related to mixed solute solubilities. However, the key experimental challenge in some cases is to avoid pressure drop while sampling a system so heavily dependent on pressure.<sup>10</sup> Accuracy comparable to the gravimetric method has been obtained with this technique.<sup>11</sup> However, the major source of error may be attributed to chromatographic analysis,<sup>10</sup> which relies on calibration factors.

The spectroscopic method is more convenient for *in situ* analysis, by making absorption measurements in the ultraviolet or infrared directly in a high pressure cell.<sup>3</sup> Spectroscopic analysis can also be used following a flow system and precipitation by dissolving the solute in a suitable solvent and making photometric measurements on the solution after calibration with standard solutions. This method would seem to be reliable although no tabulated data on pure compounds have been published.<sup>3</sup>

The purpose of this article is to describe a new method for the determination of solid solubilities in supercritical fluids based on the static dielectric constant measurements. Because of the simplicity of the electrical measurements and our previous experience in the field of dielectrics—which covers areas such as the detection of parts per million (ppm) water contaminant in natural gas,<sup>12</sup> precise measurements of the gas density and compressibility factor,<sup>13,14</sup> and determination of higher multipole moments of molecules from the second dielectric virial coefficient<sup>15,16</sup>—we find it particularly suitable to extend the dielectric technique to solid solubility measurements in supercritical fluids. From the mea-

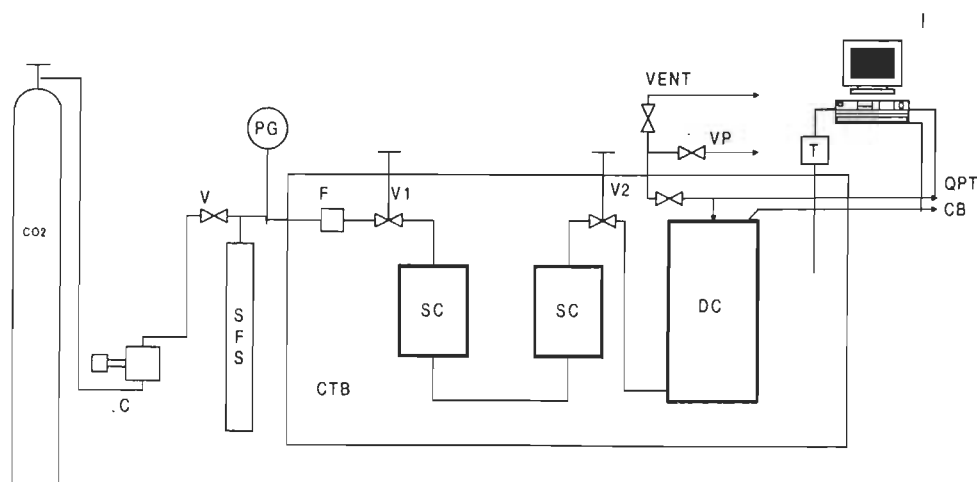


FIG. 1. Schematic diagram of the experimental setup for supercritical solid solubility measurements: C—compressor; SFS—supercritical fluid supply vessel; V, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>—valves; PG—pressure gauge; F—Filter; SC—solute cell; DC—dielectric cell; CB—capacitance bridge; QPT—quartz pressure transducer; T—thermometer; VP—vacuum pump; CTB—controlled temperature bath.

surement of the dielectric constant of the saturated supercritical solution (solvent–solute) and that of the pure solvent at the same pressure along an isotherm, the solubility of the solute is determined in the supercritical fluid in molar concentration. This technique is precise, absolute, and gives a direct, *in situ* determination of the solubility.

In this study, the solubility of naphthalene in supercritical CO<sub>2</sub> is measured in the pressure range 12–30 MPa along the isotherms 313.15, 318.15, and 323.15 K. The naphthalene is chosen as the model solute in order to test the reliability of the static dielectric constant method.

## II. THEORETICAL APPROACH

The Clausius–Mossotti function  $((\epsilon - 1)/(\epsilon + 2))/\rho$  for the static dielectric constant  $\epsilon$  in powers of the molar density  $\rho$  is given by

$$\frac{CM}{\rho} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon}\rho + C_{\epsilon}\rho^2 + \dots, \quad (1)$$

where  $CM = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$  and,  $A_{\epsilon}$ ,  $B_{\epsilon}$ , and  $C_{\epsilon}$  are, respectively, the first, second, and third dielectric virial coefficients.

In order to obtain the amount of solute dissolved in the supercritical fluid, the quantities of practical interest are the dielectric constant  $\epsilon'$  of the saturated supercritical solution and that of the supercritical solvent  $\epsilon''$  at the same pressures along an isotherm. Using the expression for CM in Eq. (1) for  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$ , respectively, and subtracting  $CM''$  from  $CM'$ , we obtain

$$CM' - CM'' = A'_{\epsilon}\rho' - A''_{\epsilon}\rho'' + \beta, \quad (2)$$

where the primed quantities pertain to the saturated supercritical solution, the double primed ones belong to the supercritical solvent, and  $\beta$  represents the difference between the second and higher order terms in  $\rho'$  and the ones associated with  $\rho''$  following the development of the quantity CM in powers of the molar density in accordance with Eq. (1).

Moreover, for a binary mixture solvent and solute where  $x$  is the mole fraction of the dissolved solute, the first dielectric virial coefficient is given by<sup>16</sup>

$$A'_{\epsilon} = A''_{\epsilon}(1 - x) + A^s_{\epsilon}x, \quad (3)$$

where  $A^s_{\epsilon}$  is the first dielectric virial coefficient of the solute vapor and the molar fraction  $x = \rho^s/\rho'$ ,  $\rho^s$  being the molar density of the dissolved solute in the supercritical solvent. By using Eq. (3) in Eq. (2), and knowing that  $\rho' = \rho'' + \rho^s$ , it can easily be shown that

$$CM' - CM'' = A^s_{\epsilon}\rho^s + \beta. \quad (4)$$

For nondipolar solute, the first dielectric virial coefficient is given by<sup>16</sup>

$$A^s_{\epsilon} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha, \quad (5)$$

where  $N_A$  is Avogadro's number and  $\alpha$  is the molecular polarizability. Equation (4) then gives us the working relation for the solubility determination which is

$$\rho^s = \frac{CM' - CM''}{A^s_{\epsilon}} - \frac{\beta}{A^s_{\epsilon}}, \quad (6)$$

where  $(\beta/A^s_{\epsilon})$  is the correction to the solubility  $\rho^s$  arising from the difference  $(CM' - CM'')$  and relative to the difference of the higher order terms in  $\rho'$  and  $\rho''$ . This correction will be evaluated properly in Sec. III.

## III. EXPERIMENT

The schematic diagram of the experimental setup for the measurement of the dielectric constant of the supercritical CO<sub>2</sub>–naphthalene as a function of pressure along an isotherm is presented in Fig. 1. It consists mainly of the dielectric cell and two solute cells connected in series. The dielectric cell, i.e., Fig. 2, is of the three terminal type. It has two parallel plates capacitor of 3.18 cm in diameter. The separation between the plates was adjusted to have, under vacuum, a geometrical capacitance of about 10 pF. The plates are

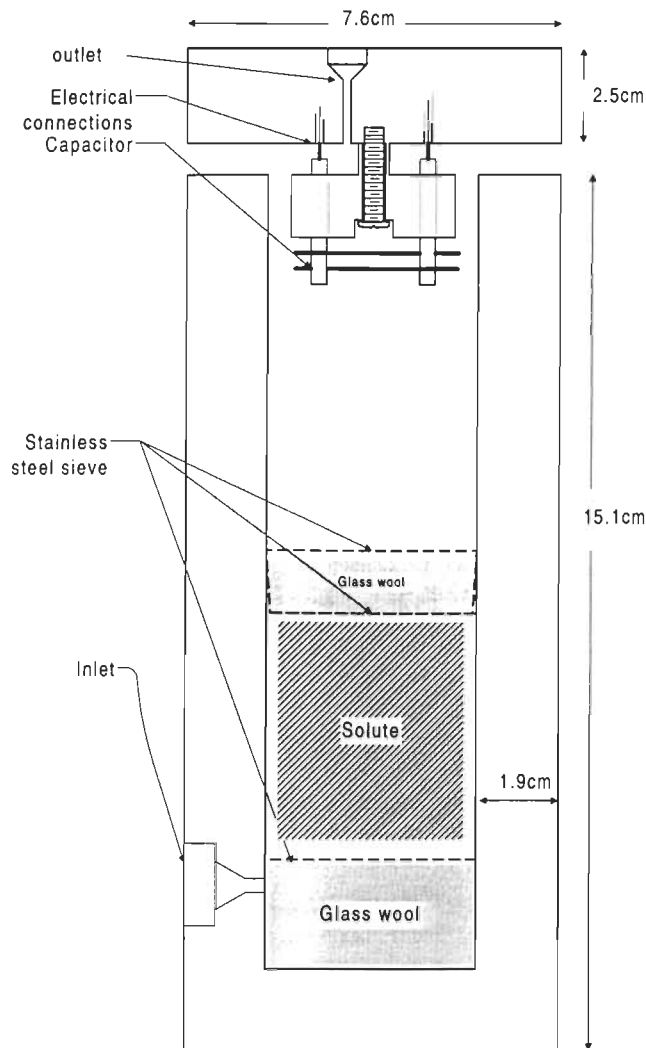
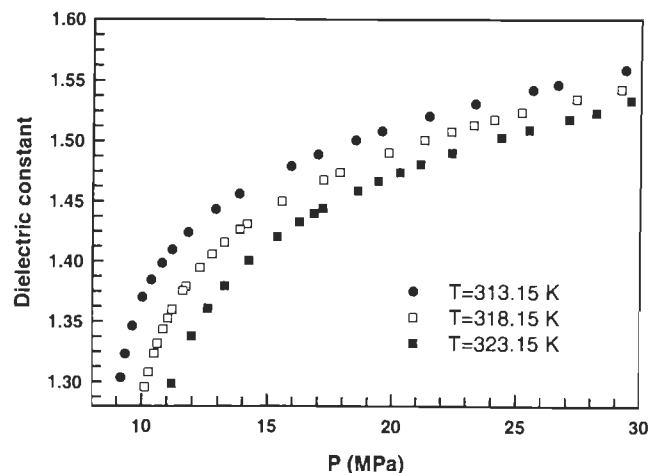


FIG. 2. Schematic diagram of the dielectric cell.

made of stainless steel and gold plated in order to reduce adsorption. Details of the construction may be found elsewhere.<sup>17</sup> The dielectric measurements were carried out at 1 kHz with a capacitance bridge (Andeen Hagerling, model 2500A) having a resolution of  $10^{-6}$  pF. The cylindrical sample cells are constructed using 316 stainless steel, with an outer diameter of  $\sim 7.32$  cm, a wall thickness of 1.90 cm, and a height of 7.62 cm. To ensure thermal stability, the measurement system (dielectric cell, sample cells, valves, and connection tubes) was immersed in a constant temperature bath. The temperature was controlled by a circulating fluid and was measured within  $\pm 10$  mK with a platinum resistance thermometer (Guildline model 9540) having a resolution of 1 mK. The absolute pressure measurement is carried out by a quartz pressure transducer (Paroscientific model 740) having a precision of 0.01% and calibrated against a pressure standard manufactured by Desgranges and Huot (model 5213). The precision of the standard is 0.005%.

For all the dielectric constant measurements reported here, a correction for the effect of pressure on the geometric capacitance  $C_G$  is accounted for. The relation between  $C_G(P)$ , the geometric capacitance at pressure  $P$ , and  $C_G(0)$ , the vacuum geometric capacitance, is  $C_G(P) = C_G(0)(1 - \kappa P)$ , where  $\kappa$  is the compressibility and  $\kappa = 2$

FIG. 3. Plots of the measured dielectric constant of pure CO<sub>2</sub> as a function of pressure.

$\times 10^{-8}$  MPa<sup>-1</sup> for stainless steel. The CO<sub>2</sub> was supplied by Linde Company. It is a supercritical fluid (SCF) grade with guaranteed minimum purity of 99.995%. The naphthalene supplied by Sigma Chemical Company was 99+ % pure.

A typical procedure for the solubility experiment along a given isotherm was the following: First, measurements of the static dielectric constant of pure CO<sub>2</sub> as a function of pressure are carried out up to 30 MPa. Then, the two solute cells are packed with finely ground solid naphthalene. Enough solid solute was also placed at the bottom of the dielectric cell, see Fig. 2, so that an excess solid naphthalene would be present after solvent saturation at each given pressure. The solute cells are connected in series with the dielectric cell and the complete set is mounted into the constant temperature bath. The system is then purged with dry nitrogen to remove any moisture and evacuated, and the capacitance under vacuum is measured. The supercritical fluid supply vessel [(SFS), see Fig. 1], which is heated to the temperature of the experiment, is filled with carbon dioxide to a pressure higher than the desired experimental pressures. Then, the valves  $V_1$  and  $V_2$  are opened slowly allowing the supercritical CO<sub>2</sub> to flow through the layers of solid naphthalene in the two solute cells and the dielectric cell. Glass wool was placed at both ends of the cells in order to prevent the solid solute from clogging the tubing. Once the desired pressure is reached in the system, the valves  $V_1$  and  $V_2$  are closed and the values of the pressure and the capacitance, at constant temperature, are monitored periodically, by a personal computer, until saturation at equilibrium is achieved. It is worth mentioning that during the saturation stage the capacitance increases while the pressure decreases, and the time required to achieve saturation at equilibrium for the determination of the solubility of naphthalene in supercritical CO<sub>2</sub> varied from 2 to 6 h with longer times required for higher solubilities.

#### IV. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental values of the dielectric constant of supercritical CO<sub>2</sub> are plotted in Figs. 3 and 4, respectively, as a function of pressure and CO<sub>2</sub> densities along the isotherms 313.15, 318.15, and 323.15 K. The CO<sub>2</sub> density values  $\rho''$



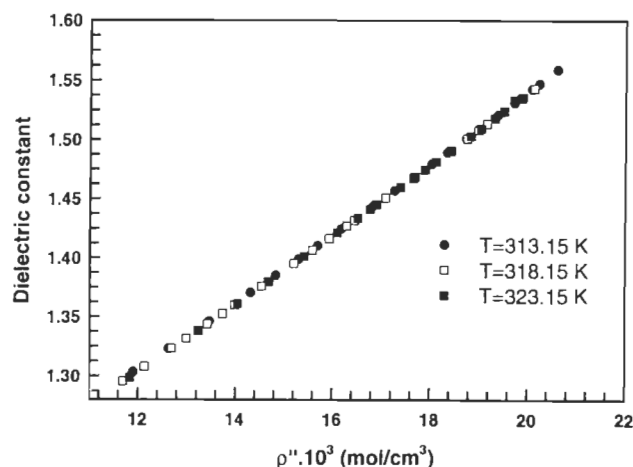


FIG. 4. Plots of the measured dielectric constant as a function of density for pure CO<sub>2</sub>.

were from the equation of state of Span and Wagner.<sup>18</sup> The critical parameters along with the polarizabilities of both CO<sub>2</sub> and naphthalene are shown in Table I. One can see from Fig. 4 that the investigated region in this study lies above the critical density  $\rho_c''$  of pure CO<sub>2</sub>. For the sake of comparison, Fig. 5 displays the experimental values of the dielectric constant of CO<sub>2</sub>-naphthalene at saturation and that of supercritical CO<sub>2</sub> as a function of pressure at  $T=318.15$  K.

For the calculation of the solubility  $\rho^s$ , Eq. (6) was used where  $A_\epsilon^s = 41.6 \times 10^{-3}$  dm<sup>3</sup>/mol.  $A_\epsilon^s$  is computed via Eq. (5) using the molecular polarizability value of naphthalene<sup>21</sup> shown in Table I. The correction to the solubility was taken into account by estimating the quantity  $\beta$  in Eq. (2). Hence, at each given pressure and temperature, the expression  $(CM - A_\epsilon \rho)$  which is, according to Eq. (1), equal to the second and higher order contributions in molar density to CM, was evaluated for the solvent and for the saturated supercritical solution. For pure CO<sub>2</sub>, we used the measured values of the dielectric constant, the density  $\rho''$  values from the equation of state of Span and Wagner,<sup>18</sup> and the literature<sup>20</sup> value  $A_\epsilon'' = 7.350$  cm<sup>3</sup>/mol for CO<sub>2</sub>. It was found that, in the range of our experimental pressures, the quantity  $(CM'' - A_\epsilon'' \rho'')$  fluctuates around an average value of 3.77% of CM'' at 313.15 K, 3.68% of CM'' at 318.15 K, and 3.50% of CM'' at 323.15 K. However, it does not exceed 4.25% of CM'' nor does it go below 3.27% of CM'' for all the given pressures along the three isotherms as shown in Fig. 6. For the saturated supercritical solution, as the solubilities are low, we approximate the average deviation of the second and higher

TABLE I. Critical parameters and polarizabilities of CO<sub>2</sub> and naphthalene.

	CO <sub>2</sub>	Naphthalene
$P_c$ (MPa)	7.377 <sup>a</sup>	4.05 <sup>b</sup>
$T_c$ (K)	304.128 <sup>a</sup>	748.4 <sup>b</sup>
$\rho_c$ (10 <sup>-3</sup> mol/cm <sup>3</sup> )	10.625 <sup>a</sup>	2.42 <sup>b</sup>
$\alpha$ (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )	2.913 <sup>c</sup>	16.5 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Reference 18.

<sup>b</sup>Reference 19.

<sup>c</sup>Reference 20.

<sup>d</sup>Reference 21.

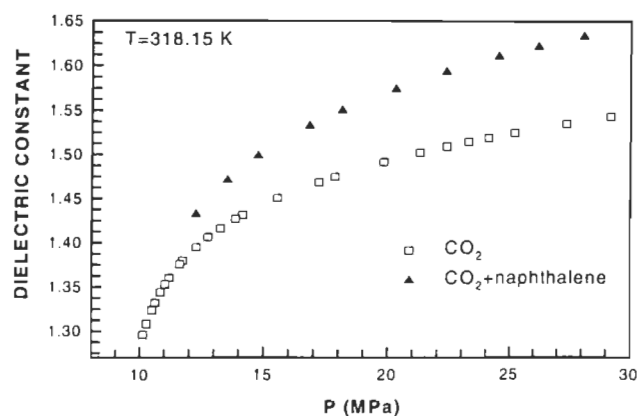


FIG. 5. Plots of the measured dielectric constant of pure CO<sub>2</sub> and that of CO<sub>2</sub>-naphthalene at saturation at  $T=318.15$  K.

order contributions  $(CM' - A_\epsilon' \rho')$  to the supercritical solution quantity CM' as being equal to that for the pure CO<sub>2</sub>, relative at the same given pressures and temperatures. It is easily shown that

$$\frac{\beta}{A_\epsilon^s} = n \left( \frac{CM' - CM''}{A_\epsilon^s} \right) (\%), \quad (7)$$

where  $n$  takes the values 3.77, 3.68, and 3.50, respectively, at 313.15, 318.15, and 323.15 K.

The solubility values in molar concentrations are listed in Table II and plotted in Fig. 7. These results clearly show that the solute solubility increases with increasing pressure along the isotherms studied. Figure 7 shows that the solubility isotherms intersect around  $P=13.5$  MPa. This pressure, known as the upper crossover pressure, bounds a region where the retrograde solubility occurs (decrease in solute solubility with an isobaric increase in temperature). This phenomenon of retrograde solubility has been discussed in detail by many workers.<sup>7,22-25</sup> As Foster *et al.*<sup>25</sup> pointed out, at pressures below the crossover pressure, the solubility decreases with increasing temperature as a consequence of the rapid decrease in solvent density. However, above the crossover pressure, the solubility increases with temperature as

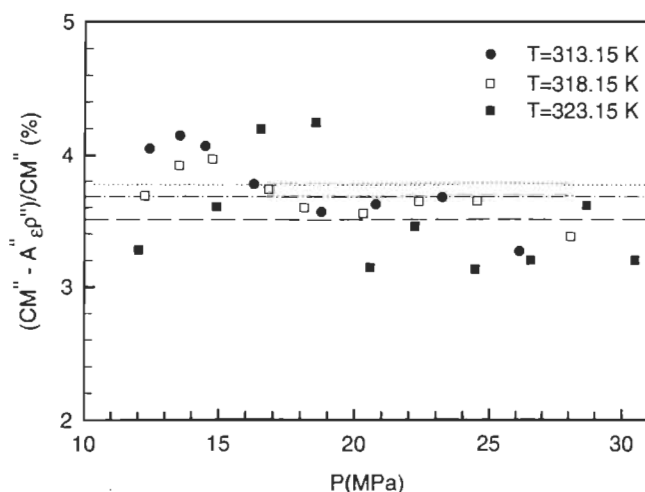


FIG. 6. Contribution (%) of  $(CM'' - A_\epsilon'' \rho'')$  to CM'' for pure CO<sub>2</sub> as a function of pressure. The horizontal features (···), (---), and (-·-) represent, respectively, the median at  $T=313.15$ , 318.15, and 323.15 K.

TABLE II. Values of the solubility of naphthalene in supercritical CO<sub>2</sub>.

	P (MPa)	Molarity $\rho^s$ (mol/L)	x
T = 313.15 K	12.419	0.2410	0.0146
	13.557	0.2758	0.0160
	14.487	0.2873	0.0164
	16.276	0.3232	0.0178
	18.760	0.3582	0.0190
	20.761	0.3828	0.0199
	23.205	0.4104	0.0208
T = 318.15 K	26.127	0.4115	0.0204
	12.254	0.2295	0.0151
	13.534	0.2863	0.0178
	14.752	0.3268	0.0195
	16.822	0.3799	0.0216
	18.125	0.4076	0.0226
	20.297	0.4415	0.0238
	22.342	0.4648	0.0244
	24.513	0.4880	0.0252
	28.057	0.5161	0.0259
T = 323.15 K	12.014	0.1608	0.0121
	13.915	0.2893	0.0190
	14.904	0.3425	0.0216
	16.522	0.4145	0.0248
	18.540	0.4859	0.0280
	20.562	0.5421	0.0301
	22.203	0.5801	0.0316
	24.446	0.6230	0.0330
	26.542	0.6557	0.0340
	28.664	0.6837	0.0349
	30.472	0.7032	0.0354

does the solid solute vapor pressure. Using a semiempirical model, these authors calculated the crossover pressure value  $P = (13.92 \pm 6.9\%)$  MPa, for the binary CO<sub>2</sub>-naphthalene system.

From Eqs. (6) and (7), we see that the uncertainty in the solubility values is due to the uncertainties in  $CM'$ ,  $CM''$ , and  $A_\epsilon^s$ . The experimental error in the function  $CM$  is computed from

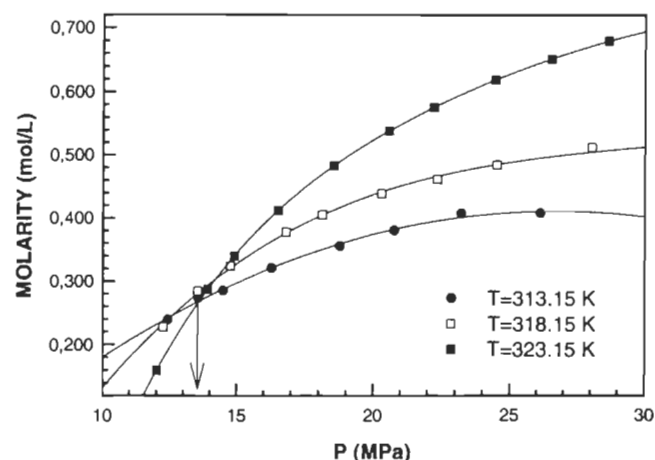


FIG. 7. Plots of the solubilities of solid naphthalene in supercritical carbon dioxide vs the pressure at  $T=313.15$ ,  $318.15$ , and  $323.15$  K. The arrow indicates the estimated upper crossover pressure.

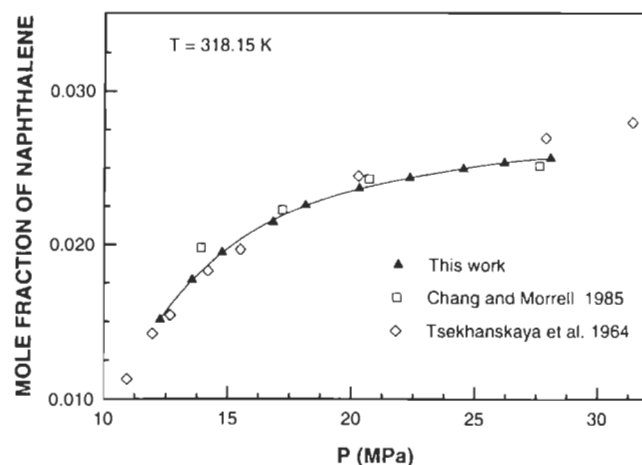


FIG. 8. Comparison of our solubility data results to previous works at  $T=318.15$  K.

$$\frac{\Delta CM}{CM} = \frac{3\epsilon}{(\epsilon-1)(\epsilon+2)} \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}, \quad (8)$$

where the relative error on the dielectric constant  $\epsilon$  does not exceed 0.005% and that on the first dielectric virial coefficient  $A_\epsilon^s$  is better than 0.5%. Therefore, the relative error on the solubility values, a decreasing function with pressure, varies in the present case from 0.9% at 12 MPa to 0.6% at 30 MPa.

The solubilities  $x$  in molar fraction of naphthalene are also listed in Table II in order to make a direct comparison with previous studies. They are computed using the molar concentration solubilities from this work and the density values of pure CO<sub>2</sub> from the Span and Wagner equation of state.<sup>18</sup> The supercritical solution density data differ from that of the pure solvent densities<sup>26</sup> by at most 5%. This approximation has been used before in models for the prediction of the solubility of solids in supercritical solvents.<sup>3,27,28</sup> Figure 8 compares our solubilities values with those reported in the literature at  $T=318.15$  K. Our results agree to better than 4% with those of Tsekhanskaya *et al.*<sup>29</sup> and the data of Chang and Morrell<sup>30</sup> at  $T=318.15$  K. Our data are within the experimental uncertainties of the previous studies.

The results indicate that the static dielectric constant method is capable of accurately determining the solubility of solids in supercritical solvents. Our method has many advantages: it is absolute, simple, and precise. The only disadvantage is certainly the long period of time required to achieve the saturation at equilibrium. This drawback may be overcome by designing a closed circuit circulating procedure, where the supercritical solvent is circulated at constant flow rate through the solute cell and the dielectric cell in order to achieve solvent saturation at a very short period of time.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank R. Thibault for valuable technical help and R. Okambawa for fruitful discussions. This work was supported by the National Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

<sup>1</sup> J. B. Hannay and J. Hogart, Proc. R. Soc. London **29**, 324 (1879).

- <sup>2</sup>E. H. Buckner, *Z. Phys. C* **54**, 665 (1906).
- <sup>3</sup>K. D. Bartles, A. A. Clifford, S. A. Jaffar, and G. F. Shilstone, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 713 (1991).
- <sup>4</sup>T. J. Bruno, in *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, edited by J. F. Ely and T. J. Bruno (CRC, Boca Raton, FL, 1991), Chap 7, pp. 294–323.
- <sup>5</sup>S. S. H. Rizvi, A. L. Benado, J. A. Zollweg, and J. A. Daniels, *Food Technol. Aust.* **40**, 55 (1986).
- <sup>6</sup>D. A. Moyler, in *Distilled Beverage Flavor Recent Developments*, edited by J. R. Piggot and A. Paterson (Horwood, Chichester, 1989), pp. 319–328.
- <sup>7</sup>K. P. Johnston and C. A. Eckert, *AIChE. J.* **27**, 773 (1981).
- <sup>8</sup>R. A. Van Leer and M. E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data* **25**, 257 (1980).
- <sup>9</sup>R. T. Kurnik, S. J. Holla, and R. C. Reid, *J. Chem. Eng. Data* **26**, 47 (1981).
- <sup>10</sup>J. M. Dobbs, Ph.D thesis, University of Texas at Austin, 1986.
- <sup>11</sup>J. M. Dobbs, J. M. Wong, and K. P. Johnston, *J. Chem. Eng. Data* **31**, 303 (1986).
- <sup>12</sup>J. M. St-Arnaud, T. K. Bose, R. Okambawa, and D. Ingrain, *Int. J. Thermophys.* **13**, 685 (1992).
- <sup>13</sup>J. M. St-Arnaud, A. Hourri, T. K. Bose, and D. Ingrain, *High Temp.-High Press.* **25**, 301 (1993).
- <sup>14</sup>J. M. St-Arnaud, A. Hourri, R. Okambawa, and M. Bélanger, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 5311 (1995).
- <sup>15</sup>T. K. Bose, in *Collision and Interaction-Induced Spectroscopy*, edited by G. C. Tabisz and M. N. Neuman (Kluwer, Dordrecht, 1995), pp. 77–86.
- <sup>16</sup>A. Hourri, J. M. St-Arnaud, and T. K. Bose, *J. Chem. Phys.* **106**, 1780 (1997).
- <sup>17</sup>J. Huot and T. K. Bose, *J. Chem. Phys.* **95**, 2683 (1991).
- <sup>18</sup>R. Span and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**, 1509 (1996).
- <sup>19</sup>R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Pauling, in *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed. (McGraw-Hill, New York, 1987), p. 721.
- <sup>20</sup>T. K. Bose and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **52**, 140 (1970).
- <sup>21</sup>F. T. Marchese and H. H. Jaffé, *Theor. Chim. Acta* **45**, 241 (1977).
- <sup>22</sup>J. M. Wong and K. P. Johnston, *Biotechnol. Prog.* **2**, 29 (1986).
- <sup>23</sup>P. G. Debenedetti and S. K. Kumar, *AIChE. J.* **35**, 645 (1988).
- <sup>24</sup>F. D. Kelly and E. H. Chimowitz, *AIChE. J.* **35**, 981 (1989).
- <sup>25</sup>N. R. Foster, G. S. Gurdial, J. S. L. Yun, K. K. Liong, K. D. Tilly, S. S. T. Ting, H. Singh, and J. H. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1955 (1991).
- <sup>26</sup>D. M. Lamb, T. M. Barbara, and J. Jonas, *J. Phys. Chem.* **90**, 4210 (1986).
- <sup>27</sup>K. P. Johnston, D. H. Ziger, and C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **21**, 191 (1982).
- <sup>28</sup>J. M. Wong, R. S. Pearlman, and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.* **89**, 267 (1985).
- <sup>29</sup>Y. V. Tsekhanskaya, M. B. Iomtev, and E. V. Mushkina, *Russ. J. Phys. Chem.* **38**, 1173 (1964).
- <sup>30</sup>H. Chang and D. G. Morrell, *J. Chem. Eng. Data* **30**, 74 (1985).